

WPI / Thomson

AN - 2004-554491 [54]

AP - CN20031048901 20030624; JP20030032360 20030210; JP20030077990 20030320;
JP20030084651 20030326; JP20030084652 20030326; JP20030088094 20030327;
TW20030116872 20030620; [Previous Publ JP2004292536 A 000000001];
[Previous Publ JP2004292666 A 000000001]

CPY - DBEI; UBEI

DC - A12 E12 E34 N02

DCR - [1] 1013 DIS; 129411 DIS; 132565 DIS; 3 DIS; 5521 DIS; 643 DIS

DW - 200454; 200914

IC - C08F136/04; C08L47/00

IN - BABA Y; FUJII T; KAI Y; KIMURA O; KITAMURA T; MURAKAMI M; YAMASHITA;
YAMASHITA H; YAMASHITA H & amp;

LNKA- 2004-231213; 2004-351246

MC - A02-A06 A02-A07A A02-A08 A02-B A04-B02A A07-A02A1 E34-C E35-F N02-B
N05-A

PA - (UBEI) UBE IND LTD
- (UBEI) UBE KOSAN CO LTD

PW - CN1468871 A 20040121 DW200454
JP2004244427 A 20040902 DW200463
JP2004285175 A 20041014 DW200467
JP2004292535 A 20041021 DW200469
JP2004292536 A 20041021 DW200469
JP2004292666 A 20041021 DW200469
TW200413413 A 20040801 DW200581
JP4193539B2 B2 20081210 DW200901
JP4225089B2 B2 20090218 DW200914

PR - JP20020183031 20020624; JP20020183032 20020624; JP20030032360 20030210;
JP20030077990 20030320; JP20030084651 20030326; JP20030084652 20030326;
JP20030088094 20030327

XIC - C08F-136/04; C08F-136/00; C08F-136/06; C08F-002/04; C08F-002/06;
C08F-002/38; C08F-036/00; C08F-036/04; C08F-004/00; C08F-004/70;
C08L-047/00

AB - NOVELTY :
Cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene is carried out using catalyst
to obtain cis-1,4 polymer (A). Syndiotactic-1,2 polymerization is
carried out using catalytic system with sulfur to obtain
syndiotactic-1,2 polymer (B), and polybutadiene composition of (A,B)
is obtained.

- DETAILED DESCRIPTION :
A cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene is carried out using a
catalyst (a) to obtain cis-1,4 polymer (A). A syndiotactic-1,2
polymerization is carried out using a catalytic system containing
sulfur compound, to obtain syndiotactic-1,2 polymer (B). The obtained
polymers (A) and (B) are mixed to obtain polybutadiene composition.
The molecular weight of polymer (A) is controlled using a non-cyclic
olefin, a cyclic non-conjugated diene and/or a compound having a
cumulative double bond. Catalyst (a) is obtained from a cobalt
compound, an organometallic compound of 13th group element, and water.
An INDEPENDENT CLAIM is included for polybutadiene composition, which
is obtained by the above manufacturing method.

- USE :

For manufacturing polybutadiene composition used for rubber component such as hose, belt, industrial material, tire component such as tread, stiffener, bead filler, inner liner and carcass, and as modifier of plastic.

- ADVANTAGE :

The method provides polybutadiene composition having reduced gel content of cis-1,4 polymer and syndiotactic-1,2 polymer during polymerization.

- POLYMERS :

Preferred Process: The molecular weight of cis-1,4 polymer is controlled using a 2 or more types of non-cyclic olefin, cyclic non-conjugated diene and compound having cumulative double bond, or using a compound having boiling point lower than that of 1,3-butadiene and polymerization solvent. The polybutadiene composition is obtained without using an aromatic compound as a polymerization solvent.

Preferred Olefin: The non-cyclic olefin is 1-olefin or ethylene.

Preferred Diene: The cyclic non-conjugated diene is 1,5-cyclooctadiene and 2,5-norbornadiene.

Preferred Compound: The compound having cumulative double bond is allene or 1,2-butadiene.

Preferred Composition: The polybutadiene composition contains a reinforced polybutadiene, which consists of boiling n-hexane insoluble matter (in wt.%) (1-30) and boiling n-hexane soluble matter (99-70).

The reinforced polybutadiene consists of cis-1,4-polybutadiene having cis structure (90 or more) and boiling n-hexane soluble content (99-70), and syndiotactic-1,2-polybutadiene having boiling n-hexane insoluble content (1-30).

- ORGANIC CHEMISTRY :

Preferred Property: The catalyst used for cis-1,4 polymerization contains organometallic compound and water at a molar ratio of 0.7-5.

Preferred Catalyst: The catalyst used for syndiotactic-1,2 polymerization is a cobalt compound, a trialkyl aluminum compound and sulfur compound.

- EXAMPLE :

A solution containing cyclohexane (in ml) (210), 2-butene (265) and 1,3-butadiene (230), and water were provided in an autoclave substituted with nitrogen. Carbon disulfide (24 mg/l) and 1,5-cyclooctadiene were further added to the autoclave, and stirred for 30 minutes at a speed of 700 rpm. A cyclohexane solution (2.3) of diethyl aluminum chloride was added to the obtained mixture after 5 minutes, and stirred for 5 minutes. The obtained solution was heated to 58[deg]C. A cyclohexane solution (6.3) of cobalt octoate (Co(Oct) 2) was added to the obtained mixture, and polymerized (1,4-polymerization) at 70[deg]C for 20 minutes. A cyclohexane solution (3.6) of triethyl aluminum, and toluene solution (0.7) of cobalt octoate were added to the obtained mixture, and polymerized (1,2-polymerization) at 60[deg]C for 20 minutes. Ethanol/heptane solution (5) containing an anti-aging agent was added to the obtained mixture, and polymerization was stopped. The obtained liquid was thrown into ethanol after pressure reduction. The collected polybutadiene (yield of 122 g/l) was vacuum-dried at 50[deg]C for 6 hours to obtain a polybutadiene composition. The obtained polymer

composition had boiling n-hexane insoluble content of 2.3%, reduced viscosity of 1.4, melting point of 198.9[deg]C, melting thermal amount of 1.1 J/g and Mooney viscosity of 36 measured according to JIS K6300.

ICAI- C08F136/04; C08F136/06; C08F2/06; C08F2/38; C08F36/00; C08F36/04; C08F4/70; C08L47/00

ICCI- C08F136/00; C08F2/04; C08F2/38; C08F36/00; C08F4/00; C08L47/00

INW - BABA Y; FUJII T; KAI Y; KIMURA O; KITAMURA T; MURAKAMI M; YAMASHITA; YAMASHITA H; YAMASHITA H & amp;

IW - MANUFACTURE POLYBUTADIENE COMPOSITION RUBBER COMPONENT CONTROL
MOLECULAR WEIGHT OBTAIN CIS POLYMER NON CYCLIC OLEFIN CONJUGATE DIENE
COMPOUND CUMULATIVE DOUBLE BOND

IWW - MANUFACTURE POLYBUTADIENE COMPOSITION RUBBER COMPONENT CONTROL
MOLECULAR WEIGHT OBTAIN CIS POLYMER NON CYCLIC OLEFIN CONJUGATE DIENE
COMPOUND CUMULATIVE DOUBLE BOND

NC - 3

NPN - 9

OPD - 2002-06-24

PAW - (UBEI) UBE IND LTD
- (UBEI) UBE KOSAN CO LTD

PD - 2004-01-21

TI - Manufacture of polybutadiene composition for rubber component,
involves controlling molecular weight of obtained cis-1,4 polymer
using non-cyclic olefin, cyclic non-conjugated diene and/or compound
with cumulative double bond

A01 - [001] 2004; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84
129411; H0000; H0124-R; L9999 L2573 L2506; P0328; P0339

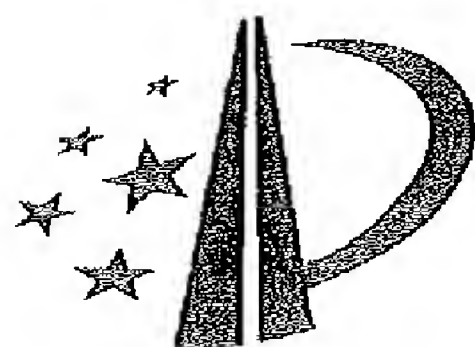
- [002] 2004; ND03; ND04; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5049 B5038
B4977 B4740; B9999 B5050 B5038 B4977 B4740; B9999 B4966 B4944 B4922
B4740; K9745-R; K9892; B9999 B3452-R B3372; Q9999 Q8731 Q8719; Q9999
Q7909 Q7885; Q9999 Q9256-R Q9212; Q9999 Q7830

- [003] 2004; D01 D12-R D10 D02 D58; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02
D12 D10 D51 D53 D58 D82 1013; R00807 G0055 G0044 G0033 G0022 D01 D02
D12 D10 D51 D53 D59 D84 5521; D01 D02 D54 D51 D57 D59 D13-R D05 D32
D31 D77 D87 D88; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58
D84 129411; C999 C340; C999 C215; C999 C293

- [004] 2004; S- 6A D00 C- 4A; D01 D11 D10 D50 D68 A1 3A; R01740 G2335
D00 F20 H- O- 6A 3; R00639 D01 D11 D10 D50 D68 D70 D84 A1 3A C1 7A 643;
Co 8B Tr; R12821 D01 D11 D10 D50 D61 D93 F36 F35 Co 8B Tr 132565; C999
C033 C000; C999 C293

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F136/04
C08L 47/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03148901. X

[43] 公开日 2004 年 1 月 21 日

[11] 公开号 CN 1468871A

[22] 申请日 2003. 6. 24 [21] 申请号 03148901. X

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 24 [33] JP [31] 2002 - 183031

[32] 2002. 6. 24 [33] JP [31] 2002 - 183032

[32] 2003. 2. 10 [33] JP [31] 2003 - 32360

[32] 2003. 3. 20 [33] JP [31] 2003 - 77990

[32] 2003. 3. 26 [33] JP [31] 2003 - 84651

[32] 2003. 3. 26 [33] JP [31] 2003 - 84652

[32] 2003. 3. 27 [33] JP [31] 2003 - 88094

[71] 申请人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县

[72] 发明人 马场义甫 甲斐义幸 村上真人

北村隆 山下博司 山下纯

藤井孝昌 木村修

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 3 页 说明书 49 页 附图 4 页

[54] 发明名称 共轭二烯聚合物的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种共轭二烯聚合物的制造方法，其特征在于，在使用包含(A)钴化合物、(B)周期表第13族元素的有机金属化合物和(C)水的催化剂聚合共轭二烯单体时，通过添加特定的分子量调节剂至聚合溶剂的方法调节分子量。而且，本发明还提供一种聚丁二烯组合物的制造方法，其中将1,3-丁二烯进行顺式-1,4聚合以制造顺式-1,4聚合物，随后以该聚合体系进行间规-1,2聚合以制造间规-1,2聚合物，其中，通过上述的本发明的共轭二烯聚合物的制造方法制造顺式-1,4聚合物且使用含有硫化合物的催化剂体系作为间规-1,2聚合的催化剂。

ISSN 1008-4274

1、一种共轭二烯聚合物的制造方法，其特征在于，在使用包含(A)钴化合物、(B)周期表第13族元素的有机金属化合物和(C)水的催化剂聚合共轭二烯单体时，通过下述的(I)~(VI)的任一种方法调节分子量：

(I) 将从由(1)非环状烯烃、(2)环状非共轭二烯和(3)具有累积双键的化合物组成的组中选择的化合物作为分子量调节剂添加至聚合溶剂中；

(II) 将比共轭二烯单体和聚合溶剂具有更低的沸点的化合物作为分子量调节剂添加至聚合溶剂中；

(III) 预先将聚合溶剂和含有非环状烯烃的分子量调节剂接触，且通过气液平衡调整非环状烯烃浓度，使用含有所得的非环状烯烃的聚合溶剂；

(IV) 预先将聚合溶剂同含有(D)非环状烯烃、和(E)从环状非共轭二烯和具有累积双键的化合物组成的组选取的化合物的分子量调节剂接触，且通过气液平衡调整非环状烯烃浓度，使用含有所得的分子量调节剂的聚合溶剂；

(V) 使用非环状烯烃作为分子量调节剂，并使得在聚合槽中非环状烯烃相对于其加入量的气化率为30摩尔%以下；

(VI) 使用含有(D)非环状烯烃和(E)从环状非共轭二烯和具有累积双键的化合物组成的组选取的化合物作为分子量调节剂，并使得在聚合槽中非环状烯烃相对于其加入量的气化率为0；

2、根据权利要求1所述的制造方法，其中所述聚合溶剂不含有芳香族化合物。

3、根据权利要求1所述的制造方法，其中在所述的方法(I)中，

从由(1)非环状烯烃、(2)环状非共轭二烯和(3)具有累积双键的化合物组成的组中选择的两种以上化合物并用作为分子量调节剂。

4、根据权利要求1所述的制造方法，其中在所述催化剂中，所述(B)成分和所述(C)成分的比率以摩尔比计为0.7~5。

5、根据权利要求1所述的制造方法，其中所述非环状烯烃是1-烯烃。

6、根据权利要求1所述的制造方法，其中所述非环状烯烃是乙烯。

7、根据权利要求1所述的制造方法，其中所述环状非共轭二烯是1,5-环辛二烯或2,5-降冰片二烯。

8、根据权利要求1所述的制造方法，其中所述具有累积双键的化合物是丙二烯或者1,2-丁二烯。

9、根据权利要求1所述的制造方法，其中所述共轭二烯聚合物是具有80%以上的顺式-1,4结构的顺式-1,4-聚丁二烯。

10、根据权利要求1所述的制造方法，其中所述共轭二烯聚合物是具有以下范围的物理性能的顺式-1,4-聚丁二烯，

$$0.5 \times ML_{1+4} \leq T_{cp} \leq 4 \times ML_{1+4}$$

其中， T_{cp} 表示在5%甲苯溶液中的粘度， ML_{1+4} 表示门尼粘度。

11、由权利要求1~10的任一项中所述的方法制造的共轭二烯聚合物。

12、一种聚丁二烯组合物的制造方法，其中将 1,3-丁二烯进行顺式-1,4 聚合以制造顺式-1,4 聚合物，随后以该聚合体系进行间规-1,2 聚合以制造间规-1,2 聚合物，其中，通过上述的权利要求 1~10 任一所述的共轭二烯聚合物的制造方法制造顺式-1,4 聚合物且使用含有硫化合物的催化剂体系作为间规-1,2 聚合的催化剂。

13、根据权利要求 12 所述的聚丁二烯组合物的制造方法，其中使用钴化合物、三乙基胺化合物和硫化合物作为所述间规-1,2 聚合的催化剂。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的聚丁二烯组合物的制造方法，其中所述聚丁二烯组合物是包含 (i) 不可溶于沸腾正己烷的不溶成分 1~30 重量%和 (ii) 可溶于沸腾正己烷的可溶成分 99~70 重量%的补强聚丁二烯橡胶。

15、根据权利要求 12~14 任一项所述的聚丁二烯组合物的制造方法，其中所述聚丁二烯组合物是包含 (i) 含有间规-1,2 聚丁二烯的沸腾正己烷的不溶成分 1~30 重量%和 (ii) 含有具有 90%以上的顺式结构的顺式-1,4-聚丁二烯的沸腾正己烷的可溶成分 99~70 重量%的补强聚丁二烯橡胶。

16、由权利要求 12~15 的任一项中所述的方法制造的聚丁二烯组合物。

共轭二烯聚合物的制造方法

技术领域

本发明涉及使用含有钴化合物的聚合催化剂、着色和臭味少且顺式 1, 4-结构含有率高的共轭二烯聚合物的制造方法。

本发明还涉及通过 1, 3-丁二烯的聚合制造含有顺式 1, 4-聚合物和间规-1, 2 聚合物的补强聚丁二烯橡胶（以下有时简称为 VCR）的新型方法。

背景技术

关于 1, 3-丁二烯、异戊二烯等共轭二烯的聚合催化剂，以前已提出了许多种，其中几种已经工业化。例如，高顺式-1, 4-结构的共轭二烯聚合物的制造方法适宜使用钛、钴、镍、钼等化合物同有机铝的组合物。

作为使用钴化合物的高顺式-1, 4 结构的共轭二烯聚合物的制造方法，特公昭 38-1243 号公报中公开的，使用含有钴和/或镍的化合物、酸性金属卤化物、有机铝化合物和对于反应混合物每 100 万份，有 2~50 份水的催化剂的高顺式-1, 4-聚丁二烯的制造方法。

特公昭 36-4747 号公报中公开了，使用含有二烷基氯化铝和氯化钴吡啶配位化合物的催化剂，通过乙烯、丙烯等 α -烯烃、或丙二烯、1, 2-丁二烯等非共轭二烯烃调节分子量，从而使 1, 3-丁二烯聚合的方法。另外，在特公昭 41-5474 号公报中公开了，使用含有二烷基氯化铝和乙酰丙酮钴配位化合物的催化剂，通过 1, 5-环辛二烯（COD）之类的非共轭二烯烃调节分子量，从而使 1, 3-丁二烯聚合物的方法。

另外，在特公昭 46-2351 号公报中，使用含有二烷基氯化铝和含有钴的物质的催化剂，通过根据 1, 3-丁二烯的转化率分别添加 2 次以

上 α -烯烃、非共轭二烯烃或环状烯烃而调节分子量，由此制造具有任意分子量分布的顺式-1, 4-聚丁二烯的方法。

还有，在特公昭 46-2667 号公报中和特公昭 46-7267 号公报中分别公开了，通过添加乙烯基醚化合物、内酰胺化合物而调节分子量，由此制造所需分子量的顺式-1, 4-聚丁二烯的方法。

再者，在特公昭 45-29308 号公报中公开了，使用含有二烷基卤化铝、电化学析出的金属钴或辛酸钴的催化剂，以少量的金属镍或镍化合物作为分子量调节剂，使 1, 3-丁二烯聚合的方法。

但是，这些公知的方法中，存在的问题是必须使用具有毒性的苯等芳香族溶剂。而且，在使用高沸点化合物作为链转移剂时，分离回收并再利用该高沸点化合物在经济上或制品的物性上是优选的，但存在的问题是从生成的聚合物溶液中分离高沸点化合物需要大量的能量。

另外，在本申请人的特开 2002-371103 号公报中公开了一种聚合物的制造方法，其特征在于，在惰性有机溶剂中进行溶液聚合时，预先将该惰性有机溶剂和氢气接触，通过气液平衡调整氢浓度，将所得的含有氢的惰性有机溶液添加至聚合槽中而调节聚合物的分子量。但是，该方法是涉及使用茂金属型催化剂作为催化剂，所得的聚合物具有适度的乙烯基键的聚丁二烯。在该公报中，没有公开氢以外的链转移剂，也没有记载以钴催化剂作为聚合催化剂体系。

还有，在特公昭 49-17666 号公报和特公昭 49-17667 号公报中，记载了如下的 VCR 的制造方法：在惰性有机溶剂中使用由水、可溶性钴化合物和通式 AlR_nX_{3-n} 表示的有机氯化铝得到的催化剂对 1, 3-丁二烯进行顺式-1, 4 聚合，接着在该聚合体系中添加由可溶性钴化合物和通式 AlR_3 表示的有机铝化合物和二硫化碳得到的间规-1, 2 聚合催化剂，对 1, 3-丁二烯进行间规-1, 2 聚合的方法。

另外，在特公昭 62-171 号公报、特公昭 63-36324 号公报，特公平 2-37927 号公报，特公平 2-38081 号公报和特公平 3-63566 号公报等中公开了，在二硫化碳存在下或没有二硫化碳存在下将 1, 3-丁二

烯进行顺式-1, 4 聚合以制造 VCR 的方法, 和在制造 VCR 之后将 1, 3-丁二烯和二硫化碳分离并回收, 使得实质上不含有二硫化碳的 1, 3-丁二烯和惰性有机溶剂循环使用的方法等。另外, 特公平 4-48815 号公报中公开了, 胶料的挤出物胀大比小, 其硫化物适用作轮胎的胎侧, 抗张应力和耐屈挠龟裂成长性优良的 VCR。

在以前的 VCR 的制造方法中, 聚合反应可以在苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等惰性有机溶剂中进行。当使用这些溶剂时, 聚合溶液的粘度高, 存在搅拌、传热、传输等问题, 且溶剂回收需要过大的能量。

而且, 在 VCR 的制造方法中, 与上述的顺式-1, 4-聚丁二烯的制造方法的情况相同, 在使用高沸点化合物作为分子量调节剂时, 分离回收并再利用该高沸点化合物从经济上或制品物性上来看是优选的, 但存在的问题是, 从生成的聚合物溶液分离需要大量的能量。

在特开 2000-44633 号公报中提出了, 在以 C₄ 馏分为主要成分的惰性有机溶剂中使用由含有卤素的有机铝化合物、可溶性钴化合物和水构成的催化剂体系对 1, 3-丁二烯进行顺式-1, 4 聚合, 在所得的聚合反应混合物中添加由可溶性钴化合物、三烷基铝化合物和二硫化碳得到的间规-1, 2 聚合催化剂, 从而进行间规-1, 2 聚合的新型 VCR 的方法。然后, 所得的 VCR 是包含不可溶于沸腾正己烷的不溶成分 3~30 重量%和可溶于沸腾正己烷的可溶成分 97~70 重量%的 VCR 组合物, 该不溶于沸腾正己烷的不溶成分是具有短纤维晶体的分散形态的间规-1, 2-聚丁二烯, 该可溶于沸腾正己烷的可溶成分是顺式结构为 90%以上的顺式-1, 4-聚丁二烯。

但是, 由 1, 3-丁二烯聚合生成的聚合物中含有双键, 所以特别是在不含有芳香族溶剂时容易生成凝胶。而且, 在进行常压聚合时, 因为 1, 3-丁二烯的沸点低, 所以必须在低温下进行聚合, 有时催化剂体系的聚合活性低, 一直希望有所改进。

发明内容

本发明的目的是提供稳定地制造具有所需分子量的共轭二烯聚合物的方法，其不使用从对健康的影响和环境污染的观点来看不宜使用的芳香族溶剂，且将在回收利用时需要大量的能量的高沸点化合物的用量抑制在最小限度。

本发明的另一目的是提供通过 1,3-丁二烯的聚合制造含有凝胶含量少的顺式 1,4-聚合物和间规-1,2-聚合物的补强聚丁二烯橡胶的新型方法。

本发明提供一种共轭二烯聚合物的制造方法，其特征在于，在使用包含 (A) 钴化合物、(B) 周期表第 13 族元素的有机金属化合物和 (C) 水的催化剂聚合共轭二烯单体时，通过下述的 (I) ~ (VI) 的任一种方法调节分子量：

(I) 将从由 (1) 非环状烯烃、(2) 环状非共轭二烯和 (3) 具有累积双键的化合物组成的组中选择的化合物作为分子量调节剂添加至聚合溶剂中。

(II) 将比共轭二烯单体和聚合溶剂具有更低的沸点的化合物作为分子量调节剂添加至聚合溶剂中。

(III) 预先将聚合溶剂和含有非环状烯烃的分子量调节剂接触，且通过气液平衡调整非环状烯烃浓度，使用含有所得的非环状烯烃的聚合溶剂。

(IV) 预先将聚合溶剂同含有 (D) 非环状烯烃和 (E) 从环状非共轭二烯和具有累积双键的化合物组成的组选取的化合物的分子量调节剂接触，且通过气液平衡调整非环状烯烃浓度，使用含有所得的分子量调节剂的聚合溶剂。

(V) 使用非环状烯烃作为分子量调节剂，并使得在聚合槽中非环状烯烃相对于其加入量的气化率为 30 摩尔%以下。

(VI) 使用从由 (D) 非环状烯烃、和 (E) 从环状非共轭二烯和具有累积双键的化合物组成的组选取的化合物作为分子量调节剂，并使得在聚合槽中非环状烯烃相对于其加入量的气化率为 0。

另外，本发明提供一种聚丁二烯组合物的制造方法，其中将 1, 3-丁二烯进行顺式-1, 4 聚合以制造顺式-1, 4 聚合物，随后以该聚合体系进行间规-1, 2 聚合以制造间规-1, 2 聚合物，其中，通过上述的本发明的共轭二烯聚合物的制造方法制造顺式-1, 4 聚合物且使用含有硫化合物的催化剂体系作为间规-1, 2 聚合的催化剂。

附图说明

图 1 是表示本发明的实施例 43~45 中所用的连续聚合设备的示意图。

图 2 是表示本发明的实施例 43 中得到的聚合物的分子量的时间变化的图形。

图 3 是表示在比较例 1 中得到的聚合物的分子量的时间变化的图形。

图 4 是表示在本发明的实施例 46~48 中使用的连续聚合设备的示意图。

图 5 是表示在本发明的实施例 49~52 中使用的连续聚合设备的示意图。

图 6 是表示在比较例 2 中得到的聚合物的分子量的时间变化的图形。

图 7 是表示本发明的实施例 49 中得到的聚合物的分子量的时间变化的图形。

图 8 是表示本发明的实施例 53~54 中得到的连续聚合设备的示意图。

具体实施方式

作为本发明中的催化剂体系的 (A) 成分的钴化合物，优选使用钴盐或钴配位化合物。特别优选的钴化合物包括：氯化钴、溴化钴、硝酸钴、辛酸（乙基己酸）钴、环烷酸钴、乙酸钴、丙二酸钴等钴盐；钴的

双乙酰丙酮或三乙酰丙酮化物、乙酰乙酸乙酯合钴、卤化钴的三芳基膦配位化合物、三烷基膦配位化合物、吡啶配合化合物或甲基吡啶配位化合物等有机碱配位化合物、或者乙醇配位化合物等。

作为本发明的催化剂体系的(B)成分的周期表第13族元素的有机金属化合物,例如可使用有机铝化合物等。这些化合物中优选的是,三烷基铝、二烷基氯化铝、二烷基溴化铝、烷基铝倍半氯化物、烷基铝倍半溴化物、烷基二氯化铝等。

具体的铝化合物可列举出:三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三己基铝、三辛基铝、三癸基铝等三烷基铝。

另外,还可含有二甲基氯化铝、二乙基氯化铝等二烷基氯化铝、乙基铝倍半氯化物、乙基二氯化铝等之类的有机铝卤化物、二乙基氢化铝、二异丁基氢化铝、乙基铝倍半氢化物之类的氢化有机铝化合物。有机铝化合物可以并用二种以上。

在本发明的催化剂体系中,上述的(A)成分和(B)成分的摩尔比(B)/(A)优选是0.1~5000,更优选是1~2000。

另外,(B)成分和(C)成分的水的摩尔比(B)/(C)优选是0.7~5,更优选是0.8~4,特别优选是1~3。

本发明的共轭二烯聚合物的制造方法中,在使用这样的(A)成分、(B)成分和(C)得到的催化剂使共轭二烯单体聚合时,通过前述的(I)~(VI)的方法调节分子量。

首先,对前述(I)的分子量调节方法进行说明。

作为前述(I)的分子量调节方法中使用的(1)非环状烯烃,可列举出1-烯烃。

上述(1)非环状烯烃的具体例子包括:乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、4-甲基-1-戊烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、苯乙烯、烯丙基苯、二烯丙基苯等,特别优选乙烯。

另外，前述 (I) 的分子量调节方法中使用的 (2) 环状非共轭二烯的具体例子包括：1, 4-环己二烯、1, 5-环辛二烯、环癸二烯、环十二碳二烯、1, 5, 9-环十二碳三烯、二环戊二烯、2, 5-降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯等，特别优选 1, 5-环辛二烯、2, 5-降冰片二烯。

前述 (I) 的分子量调节方法中使用的 (3) 具有累积双键的化合物的具体例子包括：丙二烯、苯基丙二烯、1, 2-丁二烯、1, 2-戊二烯、1, 2-己二烯、1, 2-辛二烯等，特别优选是丙二烯、1, 2-丁二烯等。

从上述的 (1) 非环状烯烃、(2) 环状非共轭二烯和 (3) 具有累积双键的化合物组成的组中选择的分子量调节剂的添加量是不特别限定的，在聚合溶剂中优选只添加足以达到预期的分子量的量，也可将分子量调节剂用作聚合溶剂。

上述的分子量调节剂和催化剂成分的添加顺序是不特别受限制的，例如可以如下的次序进行。

①在含有惰性有机溶剂的聚合溶剂中，在待聚合的共轭二烯单体的存在下或不存在下添加上述分子量调节剂后，添加 (C) 成分，(A) 成分和 (B) 成分以任意的顺序添加。

②在含有惰性有机溶剂的聚合溶剂中，在待聚合的共轭二烯单体的存在下或不存在下添加 (C) 成分，添加上述分子量调节剂后，(A) 成分和 (B) 成分以任意的顺序添加。

③在含有惰性有机溶剂的聚合溶剂中，在待聚合的共轭二烯单体的存在下或不存在下添加 (B) 成分，以任意的顺序添加 (C) 成分和上述分子量调节剂后，添加 (A) 成分。

另外，各催化剂成分可以预先熟化后才使用。特别优选熟化 (B) 成分和 (C) 成分。

熟化条件是，在惰性有机溶剂中，在待聚合的共轭二烯单体的存在下或不存在下混合 (B) 成分和 (C) 成分。熟化温度是 $-50\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，优选是 $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，熟化温度是 0.01~24 小时，优选是 0.05~5 小时。

在本发明中，也可将各催化剂成分承载在无机化合物或有机高分子化合物上而加以使用。

作为聚合对象的共轭二烯单体，可列举出：1, 3-丁二烯（沸点-4.5℃）、异戊烯（沸点 34℃）、1, 3-戊二烯（沸点 42℃）、2-乙基-1, 3-丁二烯、2, 3-二甲基丁二烯（沸点 69℃）、2-甲基戊二烯（沸点 75℃）、3-甲基戊二烯（沸点 77℃）、4-甲基戊二烯、2, 4-己二烯（沸点 82℃）等。特别优选以 1, 3-丁二烯为主要成分的共轭二烯单体。

这些单体成分可以单独使用，也可两种以上组合使用。

其中，待聚合的共轭二烯单体可以是单体的全部，也可以是一部分。在是单体的一部分的情况下，可以将该聚合体系同剩下的单体或剩下单独的溶液混合。除了上述的共轭二烯单体之外，还可少量含有：乙烯、丙烯、丁烯-1、丁烯-2、异丁烯、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 等非环状单烯烃、环戊烯、环己烯、降冰片烯等环状单烯烃、和/或苯乙烯或 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、1, 5-己二烯等非共轭二烯烃等。

聚合方法是不特别受限制的，可以使用：1, 3-丁二烯等共轭二烯单体本身作为聚合溶剂的本体聚合，或者溶液聚合等。作为溶液聚合中的溶剂，可列举出：丁烷、戊烷、正己烷、庚烷等脂肪族烃、环戊烷、环己烷等脂环式烃、上述的烯烃化合物或者顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯等烯烃系烃等。作为聚合溶剂，最好不含有芳香族化合物。

这些溶剂之中，优选使用环己烷（沸点 81℃）、或者顺式-2-丁烯（沸点 3.7℃）和反式-2-丁烯（沸点 1℃）的混合物等。

聚合温度优选是在-30~150℃的范围，特别优选是在 30~100℃的范围内。聚合时间优选是在 1 分钟~1.2 小时的范围内，特别优选是在 5 分钟~5 小时的范围内。

进行所定的时间聚合后，必要时对聚合槽内部进行压力释放、洗涤、干燥步骤等后处理。

下面，对前述（II）的分子量调节方法进行说明。

作为前述 (II) 的分子量调节方法中使用的分子量调节剂的“比共轭二烯单体和聚合溶剂的沸点低的化合物”，可列举出：氢、1-烯烃、1, 2-二烯烃。

上述“比共轭二烯单体和聚合溶剂的沸点低的化合物”的具体例子包括：氢（沸点-253℃）、乙烯（沸点-104℃）、丙烯（沸点-48℃）、1-丁烯（沸点-6.3℃）、异丁烯（沸点-7℃）、丙二烯（沸点-34℃）、1, 2-丁二烯（沸点 11℃）等，特别优选乙烯。

上述的“比共轭二烯单体和聚合溶剂的沸点低的化合物”的添加量不特别受限制，在聚合溶剂优选只添加足以达到所预期的分子量的量。也可使用该化合物用作聚合溶剂。

前述 (II) 的分子量调节方法除了使用上述的“比共轭二烯单体和聚合溶剂的沸点低的化合物”作为分子量调节剂之外，其它与前述 (I) 的分子量调节方法同样地进行实施。

下面，对前述 (III) 的分子量调节方法进行说明。

作为在前述 (III) 的分子量调节方法中使用的分子量调节剂的非环状烯烃，包括与前述 (I) 的分子量调节方法中使用的 (1) 非环状烯烃相同的那些。

在前述 (III) 的分子量调节方法中，预先将聚合溶剂与上述非环状烯烃在混合槽等中接触，且通过气液平衡对非环状烯烃浓度进行调整。这时，优选的是，采用使非环状烯烃气体在聚合溶剂中通过的方法、或者使用湿润壁或填充剂等增加气液接触表面积的方法等，缩短达到气液平衡的时间。

在聚合溶液中的非环状烯烃浓度根据聚合溶剂的种类，非环状烯烃的种类和接触条件而有所不同，例如是，在气相中的乙烯分压为 0.01~0.3Mpa（温度 35℃），优选为 0.02~0.2Mpa（温度 35℃）的条件下、由气液平衡溶解的浓度。结果所得到的含有非环状烯烃的聚合溶剂的非环状烯烃浓度例如优选是 0.1~5 重量%。

通过该方法，可以将分子量调节剂均匀地添加至聚合体系中，可以

稳定地制造聚合物。

前述(III)的分子量调节方法除了使用上述的含有非环状烯烃的聚合溶剂作为聚合溶剂之外,其它与上述(I)的分子量调节方法同样地进行实施。

下面,对前述(IV)的分子量调节方法进行说明。

作为在前述(IV)的分子量调节方法中使用的分子量调节剂的(D)非环状烯烃以及(E)的环状非共轭二烯和具有累积双键的化合物,可分别列举出:与在前述(I)的分子量调节方法中使用的(1)非环状烯烃以及(2)环状非共轭二烯和(3)具有累积双键的化合物相同的那些。

在前述(IV)的分子量调节方法中,预先将聚合溶剂与(D)非环状烯烃以及(E)选自于由环状非共轭二烯和具有累积双键的化合物组成的组的化合物在混合槽等中接触,且通过气液平衡对非环状烯烃浓度进行调整。这时,优选的是,采用使非环状烯烃气体在聚合溶剂中通过的方法、或者使用湿润壁或填充剂等增加气液接触表面积的方法等,缩短达到气液平衡的时间。

在聚合溶液中的非环状烯烃浓度根据聚合溶剂的种类,非环状烯烃的种类和接触条件而有所不同,例如是,在气相中的乙烯分压为0.05~0.2Mpa(温度35℃),优选为0.01~0.1Mpa(温度35℃)的条件下、由气液平衡溶解的浓度。结果所得到的含有分子量调节剂的聚合溶剂的非环状烯烃浓度例如优选是0.05~3重量%。

在前述(IV)的分子量调节方法中,(D)非环状烯烃与(E)选自于由环状非共轭二烯和具有累积双键的化合物组成的组的化合物的比率(摩尔比)优选是,(D):(E)=1:0.00001~10,更优选是1:0.0001~1。

通过该方法,可以将分子量调节剂均匀地添加至聚合体系中,可以稳定地制造聚合物。

在前述(IV)的分子量调节方法中,上述的分子量调节剂和催化剂成分的添加顺序是不特别受限制的,例如可以如下的次序进行。

①在含有惰性有机溶剂的聚合溶剂中，在待聚合的共轭二烯单体的存在下或不存在下添加上述分子量调节剂（D）和（E）后，添加（C）成分，（A）成分和（B）成分以任意的顺序添加。

②在含有惰性有机溶剂的聚合溶剂中，在待聚合的共轭二烯单体的存在下或不存在下添加（C）成分后，添加（B）成分、添加上述分子量调节剂（D）和（E）后，添加（A）成分。

③在含有惰性有机溶剂的聚合溶剂中，在待聚合的共轭二烯单体的存在下或不存在下添加（C）成分，添加（B）成分，添加上述分子量调节剂（D）后，以任意顺序添加（A）成分和上述分子量调节剂（E）。

前述（IV）的分子量调节方法除了使用含有上述的分子量调节剂的聚合溶剂作为聚合溶剂之外，其它与上述（I）的分子量调节方法同样地进行实施。

下面，对前述（V）的分子量调节方法进行说明。

作为在前述（V）的分子量调节方法中使用的分子量调节剂的非环状烯烃，包括与前述（I）的分子量调节方法中使用的（1）非环状烯烃同样的那些。

上述的非环状烯烃的添加量不特别受限制，在聚合溶剂中优选只添加足以达到所预期的分子量的量。也可将非环状烯烃用作聚合溶剂。

在前述（V）的分子量调节方法中，在聚合槽中上述非环状烯烃相对于其加入量的气化率为30摩尔%以下，更优选为0。由此，在聚合时间的经过的过程中可以实现对分子量进行稳定的控制。

前述（V）的分子量调节方法除了只使用非环状烯烃作为分子量调节剂、和在聚合槽中上述非环状烯烃相对于其加入量的气化率为30摩尔%以下之外，其它与前述（I）的分子量调节方法同样地进行实施。

下面，对前述（VI）的分子量调节方法进行说明。

作为在前述（VI）的分子量调节方法中使用的分子量调节剂的（D）非环状烯烃以及（E）的环状非共轭二烯和具有累积双键的化合物，可分别列举出：与在前述（I）的分子量调节方法中使用的（1）非环状烯

烃以及(2)的环状非共轭二烯和(3)具有累积双键的化合物相同的那些。

在前述(VI)的分子量调节方法中,在聚合槽中上述非环状烯烃相对于其加入量的气化率为0。由此,在聚合时间的经过的过程中可以实现对分子量进行稳定的控制。

前述(VI)的分子量调节方法除了使用(D)非环状烯烃与(E)的选自于由环状非共轭二烯和具有累积双键的化合物组成的组的化合物、和在聚合槽中上述非环状烯烃相对于其加入量的气化率为0之外,其它与前述(V)的分子量调节方法同样地进行实施。

在本发明中得到的共轭二烯聚合物的产量和微观结构根据催化剂的种类和聚合调节的不同而有所不同,通过前述的(I)~(VI)的分子量调节方法,可以控制共轭二烯聚合物的分子量。

作为在本发明中得到的共轭二烯聚合物,可列举出:优选具有80%以上,更优选具有90%以上,特别优选具有96%以上的顺式-1,4结构的顺式-1,4-聚丁二烯。

在本发明中得到的共轭二烯聚合物的物理性能,优选满足以下的式(1),更优选满足以下的式(2),特别优选满足以下的式(3)。

$$0.5 \times ML_{1+4} \leq T_{cp} \leq 4 \times ML_{1+4} \quad \text{式(1)}$$

$$0.5 \times ML_{1+4} \leq T_{cp} \leq 3.5 \times ML_{1+4} \quad \text{式(2)}$$

$$1.0 \times ML_{1+4} \leq T_{cp} \leq 3.5 \times ML_{1+4} \quad \text{式(3)}$$

其中, T_{cp} 表示在5%甲苯溶液中的粘度, ML_{1+4} 表示门尼粘度。

通过使用本发明的聚合方法,可以稳定地制造在甲苯中在30℃下测定的固有粘度 $[\eta]$ 是0.1~20的聚丁二烯。

而且,通过本发明的聚合方法,可以稳定地制造由以聚苯乙烯为标准物质的GPC求得的重均分子量为1万~400万的聚丁二烯。

下面对本发明的聚丁二烯组合物的制造方法进行说明。

本发明的聚丁二烯组合物的制造方法是,通过前述的本发明的共轭二烯聚合物的制造方法对1,3-丁二烯进行顺式-1,4聚合而制造顺

式-1, 4 聚合物, 接着以该聚合体系使用含有硫化合物的催化剂体系进行间规-1, 2 聚合以制造间规-1, 2 聚合物。

在上述的顺式-1, 4 聚合中, (A) 成分的钴化合物的使用量是, 相对于每 1 摩尔丁二烯, 钴化合物通常是 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ 摩尔, 优选是 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ 摩尔的范围。

另外, 在上述顺式-1, 4 聚合中的聚合温度优选是 $-30 \sim 100^\circ\text{C}$ 的范围, 更优选是 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 的范围。聚合时间优选是 10 分钟~12 小时的范围, 更优选是 20 分钟~6 小时的范围。而且, 聚合压力是常压或加压至 10 个大气压(表压)左右下进行。

上述顺式-1, 4 聚合优选是进行达到, 使得该聚合后的聚合物浓度是 5~26 重量%。聚合槽是单个槽, 或者两个以上槽连接而成。聚合在聚合槽(聚合器)内搅拌混合溶液而进行。作为聚合中使用的聚合槽, 可以使用带有高粘度液搅拌装置的聚合槽, 例如特公昭 40-2645 号中记载的装置。

为了进一步抑制上述顺式-1, 4 聚合时的凝胶生成, 可以使用公知的凝胶化防止剂。所得顺式-1, 4 聚合物的顺式-1, 4-结构含有率一般是 90%以上, 优选是 95%以上, 门尼粘度 (ML_{1+4} , 100°C , 以下有时也简称为 ML) 是 10~130, 优选是 15~80, 实质上不含有凝胶成分。

在如前述得到的顺式-1, 4 聚合反应混合物中, 必要时可以补加(追加) 1, 3-丁二烯。接着用该聚合体系进行间规-1, 2 聚合。作为间规-1, 2 聚合的催化剂, 使用含有硫化合物的催化剂体系。

作为上述含有硫化合物的催化剂体系, 使用包含三烷基铝化合物和硫化合物以及必要时还有钴化合物的催化剂体系。

作为上述的硫化合物, 包括二硫化碳、异硫氰酸苯、黄原酸化合物等, 优选二硫化碳。

上述三烷基胺化合物和上述钴化合物包括上述顺式-1, 4-聚合中所用的那些化合物。

上述三烷基胺化合物的使用量对每摩尔 1, 3-丁二烯为 0.1 毫摩尔以上, 特别优选为 0.5~50 毫摩尔。上述硫化合物, 是不特别限定的, 但优选是不含有水的。上述硫化合物的浓度, 优选是 20 毫摩尔/L 以下, 特别优选是 0.01~10 毫摩尔/L。

上述间规-1, 2-聚合的聚合温度是 0~100℃, 优选是 10~100℃, 更优选是 20~100℃。在上述间规-1, 2-聚合的聚合体系中, 相对于每 100 重量份的前述顺式聚合液添加 1~50 重量份, 优选 1~20 重量份的 1, 3-丁二烯, 由此可以增大 1, 2 聚合时的 1, 2-聚丁二烯的产量。聚合时间(平均滞留时间)优选是 10 分钟~2 小时。优选将 1, 2 聚合进行至使得 1, 2 聚合后的聚合物浓度是 9~29 重量%。聚合槽是单个槽或将两个以上的槽连接而成。聚合是在聚合槽(聚合器)内搅拌混合聚合溶液而进行。作为 1, 2 聚合所用的聚合槽, 在 1, 2 聚合中易于附着高粘度的聚合物, 所以可以使用带有高粘度液搅拌装置的聚合槽, 例如在特公昭 40-2645 号公报中记载的装置。

聚合反应达到预定的聚合率后, 可以象通常的方法那样添加公知的抗老化剂。抗老化剂的代表例子有: 苯酚系的 2, 6-二叔丁基-对-甲酚(BHT)、磷系的三壬基苯基磷(TNP)、硫系的二月桂基-3, 3'-硫代丙酸酯(TNP)等。这些抗老化剂可以单独使用或者两种以上组合使用, 抗老化剂的添加量相对于 VCR 每 100 重量份为 0.001~5 重量份。

接着, 向聚合体系中添加聚合终止剂而停止反应。例如, 通过如下的公知的方法停止聚合: 将聚合反应液供给至聚合终止槽中, 向该聚合反应液中大量投入甲醇、乙醇等醇类、水等极性溶剂的方法, 向聚合反应液中导入盐酸、硫酸等无机酸、醋酸、安息香酸等有机酸、氯化氢气体的方法等。

接着, 必要时对聚合槽内部释放压力, 进行洗涤、干燥步骤等后处理而将生成的 CR 进行分离、洗涤、干燥。

这样得到的 VCR 优选是, 包含 (i) 不可溶于沸腾正己烷的不溶成分(H. I.) 1~30 重量%和 (ii) 可溶于沸腾正己烷的可溶成分 99~70

重量%，该可溶于沸腾正己烷的可溶成分优选是微观结构为 90% 以上的顺式-1, 4-聚丁二烯。该不溶于沸腾正己烷的不溶成分的熔点优选是 180~215℃。VCR 在 100℃ 的 ML 是 20~150，优选是 25~100。分散在 VCR 中的间规-1, 2 聚丁烯是在顺式-1, 4-聚丁二烯基质中作为微细的晶体均匀地分散。

由本发明得到的 VCR 是单独使用，或者与其它合成橡胶或天然橡胶共混配合，必要时以操作油充油，接着添加炭黑等填充剂、硫化剂、硫化促进剂、和其它常用的配合剂而进行硫化，适宜用作胎面、胎侧、增硬剂、三角胶带、内衬层、胎体等轮胎用，或者胶管、胶带、其它工业用品等要求机械特性和耐磨耗性的橡胶用途。另外，也可用作塑料的改性剂。

以下列举本发明的实施例。在实施例中记载的聚丁二烯的物性值是按照如下测定。

聚丁二烯的微观结构由红外吸收光谱进行分析。从顺式-1, 4 结构在 740cm^{-1} ，反式-1, 4 结构在 967cm^{-1} ，1, 2-结构（乙烯基）在 911cm^{-1} 的吸收强度比算出微观结构。

聚丁二烯的固有粘度（ $[\eta]$ ）是使用该聚合物的甲苯溶液，在 30℃ 下测定。

聚丁二烯的甲苯溶液粘度（ T_{cp} ）的测定方法是：将聚合物 2.28 克溶解在 50 毫升甲苯后，使用粘度计校正用标准液（JISZ8809）作为标准液，采用佳能-劳斯科粘度计 No. 400，在 25℃ 下测定。

聚丁二烯的门尼粘度（ ML_{1+4} 、100℃）根据 JIS K 6300 进行测定。

聚丁二烯的不可溶于沸腾正己烷的不溶成分（H. I.）是使用 Soxhlet 提取器，计算将包入圆筒状滤纸的 2 克聚丁二烯用 200 毫升的正己烷沸腾提取 4 小时而得到的残余重量%。

η_{sp}/C 是采用不可溶于沸腾正己烷的不溶成分的浓度 0.2/dl 四氢化萘溶液，用乌伯娄德粘度计 No.50 求得在 135℃ 的比浓粘度。

沸腾正己烷的不溶成分的熔点和熔融热量从 DSC 曲线的最高峰温

度和峰面积求得。

乙烯分压

采用高压釜实验测定在乙烯吸收塔 (T1) 的温度条件下的原料掺混物 (FB) 组成的蒸气压。从 T1 全部压力减去 FB 蒸气压的值就是乙烯分压。

乙烯气化率

在聚合槽的温度、压力条件下添加的乙烯气化的比率通过混合溶液的气液平衡计算算出。将气化率为 0 摩尔%的压力作为完全凝结压力。

乙烯气化率 (摩尔%) = 气相乙烯量 (摩尔) ÷ (气相乙烯量 + 液相乙烯量 (摩尔)) × 100

气液平衡计算是按照如下的式子进行。

$$P = RT / (V - B) - a/V (V + b)$$

式中, P 是压力, V 是体积, T 是温度, R 是气体常数, a 和 b 是依赖于混合溶液组成、温度而变化的数。(参照 Chem. Eng. Sci., vol 127, (1972) p1196-1203)。

分子量控制稳定性

评价连续聚合的稳定性。取每小时急速中止 (short-stopping) 出的聚合溶液、测定其干燥后的门尼粘度。当连续 6 小时以上的门尼粘度的变化是 5% 以内时, 就判定为稳定。

实施例 1

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换, 加入包含 210 毫升环己烷、265 毫升 2-丁烯和 230 毫升丁二烯的溶液, 并添加水使得水浓度达到 47 毫克/升后, 以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液

的温度达到 25℃后，压入乙烯 0.5kg/cm²，5 分钟后，添加二乙基氯化铝（DEAC）的环己烷溶液（1 摩尔/升）2.2 毫升，再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58℃后，添加辛酸钴（Co(Oct)₂）的环己烷溶液（1 毫摩尔/升）5.6 毫升并开始聚合。在 60℃聚合 25 分钟后，添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷（1/1）溶液 5 毫升，终止聚合。将高压釜内部释放压力后，将聚合所得的溶液投入至乙醇中，回收聚丁二烯。接着，将回收的聚丁二烯在 50℃下进行 6 小时真空干燥。结果示于表 1 中。

实施例 2

除了乙烯的压入量为 1.0kg/cm²之外，进行其它与实施例 1 同样的操作。结果示于表 1 中。

实施例 3

除了乙烯的压入量为 1.5kg/cm²之外，进行其它与实施例 1 同样的操作。结果示于表 1 中。

实施例 4

除了乙烯的压入量为 2.0kg/cm²之外，进行其它与实施例 1 同样的操作。结果示于表 1 中。

实施例 5

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换，加入包含 210 毫升环己烷、265 毫升 2-丁烯和 230 毫升丁二烯的溶液，并添加水使得水浓度达到 64.5 毫克/升后，以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液的温度达到 25℃后，压入乙烯 1.2kg/cm²，5 分钟后，添加二乙基氯化铝（DEAC）的环己烷溶液（1 摩尔/升）2.2 毫升，再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58℃后，添加辛酸钴（Co(Oct)₂）的环己烷溶液（1 毫摩尔/升）5.0 毫升并开始聚合。在 60℃聚合 25 分钟后，添加含有抗老化

剂的乙醇/庚烷（1/1）溶液 5 毫升，终止聚合。将高压釜内部释放压力后，将聚合所得的溶液投入至乙醇中，回收聚丁二烯。接着，将回收的聚丁二烯在 50℃ 下进行 6 小时真空干燥。结果示于表 2 中。

实施例 6

除了水浓度为 62 毫克/升之外，进行其它与实施例 5 同样的操作。结果示于表 2 中。

实施例 7

除了水浓度为 57 毫克/升之外，进行其它与实施例 5 同样的操作。结果示于表 2 中。

实施例 8

除了水浓度为 47 毫克/升之外，进行其它与实施例 5 同样的操作。结果示于表 2 中。

实施例 9

除了水浓度为 37 毫克/升之外，进行其它与实施例 5 同样的操作。结果示于表 2 中。

实施例 10

除了水浓度为 33 毫克/升之外，进行其它与实施例 5 同样的操作。结果示于表 2 中。

实施例 11

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换，加入包含 190 毫升环己烷、240 毫升 2-丁烯和 320 毫升丁二烯的溶液，并添加水使得水浓度达到 38.5 毫克/升后，以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液

的温度达到 25℃后，压入乙烯 1.5kg/cm²。5 分钟后，添加二乙基氯化铝（DEAC）的环己烷溶液（1 摩尔/升）2.4 毫升，再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58℃后，添加辛酸钴（Co(Oct)₂）的环己烷溶液（1 毫摩尔/升）3.0 毫升并开始聚合。在 60℃聚合 30 分钟后，添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷（1/1）溶液 5 毫升，终止聚合。将高压釜内部释放压力后，将聚合所得的溶液投入至乙醇中，回收聚丁二烯。接着，将回收的聚丁二烯在 50℃下进行 6 小时真空干燥。结果示于表 3 中。

实施例 12

除了乙烯的压入量为 2.0kg/cm²之外，进行其它与实施例 11 同样的操作。结果示于表 3 中。

实施例 13

除了乙烯的压入量为 3.0kg/cm²之外，进行其它与实施例 11 同样的操作。结果示于表 3 中。

实施例 14

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换，加入包含 210 毫升环己烷、265 毫升 2-丁烯和 230 毫升丁二烯的溶液，并添加水使得水浓度达到 70 毫克/升后，以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液的温度达到 25℃后，压入乙烯 1.1kg/cm²。5 分钟后，添加二乙基氯化铝（DEAC）的环己烷溶液（1 摩尔/升）1.5 毫升、三乙基胺（TEA）的环己烷溶液（0.5 摩尔/升）1.5 毫升，再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58℃后，添加辛酸钴（Co(Oct)₂）的环己烷溶液（1 毫摩尔/升）5.0 毫升并开始聚合。在 60℃聚合 25 分钟后，添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷（1/1）溶液 5 毫升，终止聚合。将高压釜内部释放压力后，将聚合所得的溶液投入至乙醇中，回收聚丁二烯。接着，将回收的聚丁二烯在 50℃下进行 6 小时真空干燥。结果示于表 4 中。

实施例 15

除了水浓度为 63 毫克/升之外，进行其它与实施例 14 同样的操作。结果示于表 4 中。

实施例 16

除了水浓度为 57 毫克/升之外，进行其它与实施例 14 同样的操作。结果示于表 4 中。

实施例 17

除了水浓度为 47 毫克/升之外，进行其它与实施例 14 同样的操作。结果示于表 4 中。

实施例 18

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换，加入包含 175 毫升环己烷、225 毫升 2-丁烯和 300 毫升丁二烯的溶液，并添加水使得水浓度达到 70 毫克/升后，以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液的温度达到 25℃后，压入乙烯 1.6kg/cm²。5 分钟后，添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 1.5 毫升、三乙基胺 (TEA) 的环己烷溶液 (0.5 摩尔/升) 1.5 毫升，再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58℃后，添加辛酸钴 (Co(Oct)₂) 的环己烷溶液 (1 毫摩尔/升) 4.3 毫升并开始聚合。在 60℃聚合 25 分钟后，添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升，终止聚合。将高压釜内部释放压力后，将聚合所得的溶液投入至乙醇中，回收聚丁二烯。接着，将回收的聚丁二烯在 50℃下进行 6 小时真空干燥。结果示于表 5 中。

实施例 19

除了水浓度为 67 毫克/升之外，进行其它与实施例 18 同样的操作。

结果示于表 5 中。

实施例 20

除了水浓度为 63 毫克/升之外, 进行其它与实施例 18 同样的操作。结果示于表 5 中。

实施例 21

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换, 加入包含 145 毫升环己烷、185 毫升 2-丁烯和 370 毫升丁二烯的溶液, 并添加水使得水浓度达到 66.5 毫克/升后, 以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液的温度达到 25℃后, 压入乙烯 2.0kg/cm²。5 分钟后, 添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 2.4 毫升, 再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58℃后, 添加辛酸钴 (Co(Oct)₂) 的环己烷溶液 (1 毫摩尔/升) 3.0 毫升并开始聚合。在 60℃聚合 25 分钟后, 添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升, 终止聚合。将高压釜内部释放压力后, 将聚合所得的溶液投入至乙醇中, 回收聚丁二烯。接着, 将回收的聚丁二烯在 50℃下进行 6 小时真空干燥。结果示于表 6 中。

实施例 22

除了水浓度为 64.5 毫克/升之外, 进行其它与实施例 21 同样的操作。结果示于表 6 中。

实施例 23

除了水浓度为 63 毫克/升之外, 进行其它与实施例 21 同样的操作。结果示于表 6 中。

实施例 24

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换, 加入包含 190 毫

升环己烷、240 毫升 2-丁烯和 320 毫升丁二烯的溶液，并添加水使得水浓度达到 38.5 毫克/升后，以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液的温度达到 25℃后，压入乙烯 1.5kg/cm²，添加 1, 5-环辛二烯 (COD) 650 克。5 分钟后，添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 2.4 毫升，再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58℃后，添加辛酸钴 (Co(Oct)₂) 的环己烷溶液 (1 毫摩尔/升) 3.0 毫升并开始聚合。在 60℃聚合 30 分钟后，添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升，终止聚合。将高压釜内部释放压力后，将聚合所得的溶液投入至乙醇中，回收聚丁二烯。接着，将回收的聚丁二烯在 50℃下进行 6 小时真空干燥。结果示于表 7 中。

实施例 25

除了 COD 添加量为 325 毫克之外，进行其它与实施例 24 同样的操作。结果示于表 7 中。

实施例 26

除了不添加 COD 之外，进行其它与实施例 24 同样的操作。结果示于表 7 中。

实施例 27

除了乙烯的压入量为 2.0kg/cm² 之外，进行其它与实施例 24 同样的操作。结果示于表 7 中。

实施例 28

除了 COD 添加量为 325 毫克之外，进行其它与实施例 27 同样的操作。结果示于表 7 中。

实施例 29

除了不添加 COD 之外,进行其它与实施例 27 同样的操作。结果示于表 7 中。

实施例 30

除了乙烯的压入量为 $3.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 之外,进行其它与实施例 24 同样的操作。结果示于表 7 中。

实施例 31

除了 COD 添加量为 325 毫克之外,进行其它与实施例 30 同样的操作。结果示于表 7 中。

实施例 32

除了不添加 COD 之外,进行其它与实施例 30 同样的操作。结果示于表 7 中。

实施例 33

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换,加入包含 190 毫升环己烷、240 毫升 2-丁烯和 320 毫升丁二烯的溶液,并添加水使得水浓度达到 38.5 毫克/升后,添加 1, 2-丁二烯的环己烷溶液(1.5 摩尔/升) 4 毫升,以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液的温度达到 25°C 后,压入乙烯 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 。5 分钟后,添加二乙基氯化铝(DEAC)的环己烷溶液(1 摩尔/升) 2.4 毫升,再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58°C 后,添加辛酸钴($\text{Co}(\text{Oct})_2$)的环己烷溶液(1 毫摩尔/升) 3.0 毫升并开始聚合。在 60°C 聚合 30 分钟后,添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷(1/1)溶液 5 毫升,终止聚合。将高压釜内部释放压力后,将聚合所得的溶液投入至乙醇中,回收聚丁二烯。接着,将回收的聚丁二烯在 50°C 下进行 6 小时真空干燥。结果示于表 8 中。

实施例 34

除了 1, 2-丁二烯溶液添加量为 2 毫升之外, 进行其它与实施例 33 同样的操作。结果示于表 8 中。

实施例 35

除了 1, 2-丁二烯溶液添加量为 1 毫升之外, 进行其它与实施例 33 同样的操作。结果示于表 8 中。

实施例 36

除了 1, 2-丁二烯溶液添加量为 0.5 毫升之外, 进行其它与实施例 33 同样的操作。结果示于表 8 中。

实施例 37

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换, 加入包含 300 毫升环己烷、380 毫升 2-丁烯和 320 毫升丁二烯的溶液, 并添加水使得水浓度达到 40 毫克/升后, 添加 2, 5-降冰片二烯的环己烷溶液 (0.1 摩尔/升) 1.8 毫升, 以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液的温度达到 25°C 后, 压入乙烯 1.25 kg/cm²。5 分钟后, 添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 3.2 毫升, 再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58°C 后, 添加辛酸钴 (Co(Oct)₂) 的环己烷溶液 (5 毫摩尔/升) 2.2 毫升并开始聚合。在 65°C 聚合 20 分钟后, 添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升, 终止聚合。将高压釜内部释放压力后, 将聚合所得的溶液投入至乙醇中, 回收聚丁二烯。接着, 将回收的聚丁二烯在 50°C 下进行 6 小时真空干燥。结果示于表 9 中。

实施例 38

除了 2, 5-降冰片二烯溶液添加量为 3.6 毫升之外, 进行其它与实施例 37 同样的操作。结果示于表 9 中。

实施例 39

除了 2, 5-降冰片二烯溶液添加量为 5 毫升之外, 进行其它与实施例 37 同样的操作。结果示于表 9 中。

实施例 40

除了 2, 5-降冰片二烯溶液添加量为 7.2 毫升之外, 进行其它与实施例 37 同样的操作。结果示于表 9 中。

实施例 41

除了 2, 5-降冰片二烯溶液添加量为 8.9 毫升之外, 进行其它与实施例 37 同样的操作。结果示于表 9 中。

实施例 42

除了 2, 5-降冰片二烯溶液添加量为 11.5 毫升之外, 进行其它与实施例 37 同样的操作。结果示于表 9 中。

表 1

	乙烯 kg/cm ²	产量 (g/l)	微观结构			T _{cp}	ML ₁₊₄	T _{cp} / ML ₁₊₄	[η]
			反式 (%)	乙烯基 (%)	顺式 (%)				
实施例 1	0.5	124	0.7	0.8	98.5	—	—	—	3.74
实施例 2	1.0	124	0.6	0.9	98.5	117	47	2.49	2.40
实施例 3	1.5	118	0.8	0.9	98.3	48	22	2.18	1.89
实施例 4	2.0	102	0.8	0.8	98.4	22	8	2.75	1.41

聚合条件：单体溶液：1, 3—丁二烯 230 毫升、环己烷 210 毫升、2—丁烯 265 毫升

DEAC：3.15 毫摩尔、[Co]：0.008 毫摩尔、Al/H₂O=1.2、聚合温度 60℃、聚合时间 25 分钟

表 2

	水 mg/L	Al/H ₂ O	产量 (g/l)	微观结构			T _{cp}	ML ₁₊₄	T _{cp} / ML ₁₊₄	[η]
				反式 (%)	乙烯基 (%)	顺式 (%)				
实施例 5	64.5	0.88	95	0.5	0.7	98.8	125	46	2.72	2.45
实施例 6	62	0.92	115	0.6	0.8	98.7	105	43	2.44	2.38
实施例 7	57	0.99	121	0.6	0.7	98.6	94	39	2.41	2.26
实施例 8	47	1.20	114	0.6	0.8	98.7	100	40	2.50	2.30
实施例 9	37	1.52	101	0.8	1.3	97.9	62	33	1.88	2.04
实施例 10	33	1.72	76	0.9	1.6	97.5	44	27	1.63	1.78

聚合条件：单体溶液：1, 3—丁二烯 230 毫升、环己烷 210 毫升、2—丁烯 265 毫升

DEAC：3.15 毫摩尔、[Co]：0.007 毫摩尔、乙烯=1.2kg/cm²、聚合温度 60℃、聚合时间 25 分钟

表 3

	乙烯 kg/cm ²	产量 (g/l)	微观结构			T _{cp}	ML ₁₊₄	T _{cp} / ML ₁₊₄	[η]
			反式 (%)	乙烯基 (%)	顺式 (%)				
实施例 11	1.5	126	0.9	0.7	98.4	119	48	2.48	2.44
实施例 12	2.0	117	0.9	0.7	98.4	56	25	2.24	1.96
实施例 13	3.0	100	0.9	0.7	98.3	25	9.4	2.66	1.48

聚合条件：单体溶液：1，3-丁二烯 320 毫升、环己烷 190 毫升、2-丁烯 240 毫升
DEAC：3.2 毫摩尔、[Co]：0.004 毫摩尔、Al/H₂O=1.5、聚合温度 60℃、聚合时间 30 分钟

表 4

	水 mg/L	Al/H ₂ O	产量 (g/l)	微观结构			Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ ML ₁₊₄	[η]
				反式 (%)	乙烯基 (%)	顺式 (%)				
实施例 14	70	0.81	44	0.5	0.8	98.8	149	46	3.24	2.46
实施例 15	63	0.90	113	0.7	1.0	98.3	101	44	2.30	2.29
实施例 16	57	1.00	94	0.7	1.3	98.0	74	39	1.90	2.06
实施例 17	47	1.21	70	0.9	1.6	97.6	55	33	1.67	1.89

聚合条件：单体溶液：1，3-丁二烯 230 毫升、环己烷 210 毫升、2-丁烯 265 毫升
DEAC：2.1 毫摩尔、TEA：1.1 毫摩尔、[Co]：0.007 毫摩尔、乙烯：1.1kg/cm²、聚合温度 60℃、聚合时间 25 分钟

表 5

	水 mg/L	Al/H ₂ O	产量 (g/l)	微观结构			Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ ML ₁₊₄	[η]
				反式 (%)	乙烯基 (%)	顺式 (%)				
实施例 18	70	0.81	58	0.6	0.8	98.6	112	39	2.87	2.3
实施例 19	67	0.85	68	0.7	0.8	98.5	115	39	2.95	2.31
实施例 20	63	0.90	130	0.7	0.9	98.4	97	40	2.43	2.29

聚合条件：单体溶液：1，3-丁二烯 300 毫升、环己烷 175 毫升、2-丁烯 225 毫升
DEAC：2.1 毫摩尔、TEA：1.1 毫摩尔、[Co]：0.006 毫摩尔、乙烯：1.6kg/cm²、聚合温度 60℃、聚合时间 25 分钟

表 6

	水 mg/L	Al/H ₂ O	产量 (g/l)	微观结构			Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ ML ₁₊₄	[η]
				反式 (%)	乙烯基 (%)	顺式 (%)				
实施例 21	66.5	0.85	90	0.5	0.8	98.7	117	40	2.93	2.35
实施例 22	64.5	0.88	121	0.6	0.8	98.6	112	41	2.73	2.35
实施例 23	63.0	0.90	128	0.6	0.9	98.5	107	42	2.55	2.32

聚合条件：单体溶液：1，3-丁二烯 370 毫升、环己烷 145 毫升、2-丁烯 185 毫升
DEAC：2.1 毫摩尔、TEA：1.1 毫摩尔、[Co]：0.006 毫摩尔、乙烯：2.0kg/cm²、聚合温度 60℃、聚合时间 25 分钟

表 7

	COD mM	乙烯 kg/cm ²	产量 (g/l)	微观结构			Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ ML ₁₊₄	[η]
				反式 (%)	乙烯基 (%)	顺式 (%)				
实施例 24	8.0	1.5	112	0.9	0.8	98.3	38	17	2.24	1.71
实施例 25	4.0	1.5	121	0.8	0.8	98.4	61	26	2.35	2.05
实施例 26	0.0	1.5	126	0.9	0.7	98.4	119	48	2.48	2.44
实施例 27	8.0	2.0	103	0.8	0.8	98.4	25	10	2.50	1.49
实施例 28	4.0	2.0	107	1.0	0.7	98.3	36	17	2.12	1.69
实施例 29	0.0	2.0	117	0.9	0.7	98.4	56	25	2.24	1.96
实施例 30	8.0	3.0	88	0.9	0.8	98.4	15	3.9	3.85	1.20
实施例 31	4.0	3.0	93	1.0	0.7	98.3	19	5.7	3.33	1.32
实施例 32	0.0	3.0	100	0.9	0.7	98.3	25	9.4	2.66	1.48

聚合条件：单体溶液：1，3—丁二烯 320 毫升、环己烷 190 毫升、2—丁烯 240 毫升
DEAC：3.2 毫摩尔、[Co]：0.004 毫摩尔、Al/H₂O=1.5、聚合温度 60℃、聚合时间 30 分钟

表 8

	1,2-丁二烯 mM	乙烯 kg/cm ²	产量 (g/l)	微观结构			Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ ML ₁₊₄	[η]
				反式 (%)	乙烯基 (%)	顺式 (%)				
实施例33	8.0	1.0	28	1.1	0.8	98.1	18	—	—	1.29
实施例 34	4.0	1.0	61	0.9	0.8	98.3	55	18.0	3.03	1.89
实施例35	2.0	1.0	94	1.0	0.8	98.2	133	45.3	2.94	2.45
实施例36	1.0	1.0	119	0.8	0.9	98.3	244	65.7	3.71	2.88

聚合条件：单体溶液：1，3—丁二烯 320 毫升、环己烷 190 毫升、2—丁烯 240 毫升
DEAC：3.2 毫摩尔、[Co]：0.004 毫摩尔、Al/H₂O=1.5、聚合温度 60℃、聚合时间 30 分钟

表 9

	2,5-降冰片二烯 mM	乙烯 kg/cm ²	产量 (g/l)	微观结构			[η]
				反式 (%)	乙烯基 (%)	顺式 (%)	
实施例 37	0.18	1.25	120	0.6	1.1	98.3	1.80
实施例 38	0.36	1.25	120	0.6	1.1	98.3	1.76
实施例 39	0.50	1.25	120	0.7	1.0	98.3	1.72
实施例 40	0.72	1.25	108	0.8	1.2	98.0	1.55
实施例 41	0.89	1.25	87	0.8	1.0	98.2	1.47
实施例 42	1.15	1.25	96	0.7	1.2	98.1	1.40

聚合条件：单体溶液：1，3-丁二烯 320 毫升、环己烷 300 毫升、2-丁烯 380 毫升
DEAC：3.2 毫摩尔、[Co]：0.011 毫摩尔、Al/H₂O=1.45、聚合温度 65℃、聚合时间 20 分钟

实施例 43~45

采用图 1 中所示的装置进行连续聚合评价。将表 10 中所示组成的原料掺混物（FB）以 10 升/小时的速度连续地送至乙烯吸收塔（T1）。在乙烯吸收塔（T1）中存在气相和液相，由此通过控制气相中的乙烯分压，而调整液相中溶解的乙烯浓度。气相中的乙烯分压是通过 T1 的总压、温度、乙烯添加速度（由质量流调节器调节）进行控制，由气相色谱连续地监视。

将溶解的乙烯浓度调整之后的 FB 以 10 升/小时的速度送至第一水溶解槽（VI）。在第一水溶解槽（VI）连续地添加水以使得在 FB 中的浓度为表 10 的值。在熟化槽（V3）中添加二乙基氯化铵（DEAC）以达到表中所示的浓度。

在聚合槽（R1）中，添加辛酸钴（Co(Oct)₂）以使其在溶液达到预定的浓度。

在急速中止槽（SS）中，添加预定量的抗老化剂和反应终止剂（乙醇）的混合溶液，使聚合停止。由此得到的聚合物溶液用真空干燥机干燥，以得到聚合物。聚合条件和结果汇集在表 10 中。

比较例 1

除了不添加乙烯至乙烯吸收塔 (T1)，而是添加至第二溶解槽 (V2) 以外，与实施例 1 同样地进行。

直接在原料掺混物 (FB) 中添加乙烯的比较例 1 中，通过聚合得到的聚合物的分子量 (门尼粘度) 是稳定的。

在实施例 43 中，通过使用气液平衡调整乙烯浓度，随着时间的经过可以实现稳定的分子量控制。实施例 44 和 45 变更在乙烯吸收塔 (T1) 中的乙烯分压，所以稳定地得到的聚合物的分子量发生变化。

在实施例 43 中得到的聚合物的分子量随时间的变化示于图 2 中。而在比较例 1 中得到的聚合物的分子量随时间的变化示于图 3 中。

表 10

	比较例 1	实施例 43	实施例 44	实施例 45
FB 组成 (重量%)				
1, 3-丁二烯浓度	36	31	31	31
丁烯	33	35	35	35
环己烷	31	34	34	34
FB 中催化剂浓度				
二乙基氯化铵浓度 (毫摩尔/升)	2.89	2.89	2.89	2.89
水浓度 (毫摩尔/升)	2.07	2.07	2.07	2.07
辛酸钴浓度 (微摩尔/升)	8.8	10.6	10.6	10.6
乙烯添加量 (升/小时)	1.25			
乙烯吸收塔 (T1) 温度 (°C)	35	35	35	35
在 T1 中的乙烯分压 (MPa)		0.075	0.1	0.15
熟化槽 (V3) 温度 (°C)	35	35	35	35
聚合槽 (R1) 压力 (MPa)	0.78	0.78	0.78	0.78
聚合槽 (R1) 温度 (°C)	65	65	65	65
反应槽中的 FB 流量 (升/小时)	10	10	10	10
丁二烯转化率 (重量%)	51.2	46.7	44.5	45.4
门尼粘度	34.8	35.2	25.5	12.6

实施例 46~48

采用图 4 中所示的装置进行连续聚合评价。将表 11 中所示组成的原料掺混物 (FB) 以 10 升/小时的速度连续地送至乙烯吸收塔 (T1)。在乙烯吸收塔 (T1) 中存在气相和液相, 由此通过控制气相中的乙烯分压, 而调整液相中溶解的乙烯浓度。气相中的乙烯分压是通过 T1 的总压、温度、乙烯的添加速度 (由质量流调节器调节) 进行控制, 由气相色谱连续地监视。

将溶解的乙烯浓度调整之后的原料掺混物 (FB) 以 10 升/小时的速度送至第一水溶解槽 (VI)。在第一水溶解槽 (VI) 连续地添加水以使得在 FB 中的浓度为表 11 的值。在熟化槽 (V3) 中添加二乙基氯化铵 (DEAC) 以达到表中所示的浓度。在第二熟化槽 (V4) 中添加降冰片二烯 (NBD) 以达到表中浓度。

在聚合槽 (R1) 中, 添加辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 以使其在溶液中达到预定的浓度。

在急速中止槽 (SS) 中, 添加预定量的抗老化剂和反应终止剂 (乙醇) 的混合溶液, 使聚合停止。由此得到的聚合物溶液用真空干燥机干燥, 以得到聚合物。聚合条件和结果汇集在表 11 中。

通过组合乙烯和降冰片二烯的两种链转移剂, 对聚合的聚合物的分子量进行控制。因为乙烯沸点低、易于气化, 由于乙烯的添加方法、添加量引起分子量控制变得不稳定。由此, 采用利用了气液平衡的实施例的手法, 结果实现了稳定的分子量控制。

通过并用降冰片二烯, 减少了乙烯使用量, 降低了混合溶液的蒸气压, 由此可减少在装置中所需的压力。另外, 由于使用在聚合槽附近容易添加的降冰片二烯, 可实现快速地控制分子量。

表 11

实施例	46	47	48
FB 组成 (重量%)			
1, 3-丁二烯浓度	31	31	31
丁烯	24	24	24
环己烷	45	45	45
FB 中催化剂浓度			
二乙基氯化铵浓度 (毫摩尔/升)	3.6	3.6	3.6
水浓度 (毫摩尔/升)	2	2	2
辛酸钴浓度 (微摩尔/升)	10.1	10.1	10.1
乙烯添加量 (升/小时)	0.55	0.55	0.55
反应条件			
乙烯吸收塔 (T1) 温度 (°C)	35	35	35
熟化槽 (V3) 温度 (°C)	35	35	35
聚合槽 (R1) 压力 (MPa)	75	75	75
聚合槽 (R1) 温度 (°C)	1	1	1
反应槽中的 FB 流量 (升/小时)	10	10	10
在 T1 中的乙烯分压 (MPa)	0.075	0.075	0.075
NBD 添加量 (毫升/小时)	0	20	25
结果			
丁二烯转化率 (重量%)	50.3	49.6	47.9
门尼粘度	60	41.9	23

实施例 49~52 和比较例 2~4

采用图 5 中所示的装置进行连续聚合评价。将表 12 和表 13 中所示组成的原料掺混物 (FB) 以 10 升/小时的速度连续地送至第一水溶解槽 (V1) 并依次送至接下来的容器。在第一水溶解槽 (V1) 连续地添加水以使得在 FB 中的浓度为表 12 和表 13 的值。在乙烯溶解槽 (V2) 中添加预定量的乙烯。在熟化槽 (V3) 中添加二乙基氯化铵 (DEAC) 以达到表中所示的浓度。

在聚合槽 (R1) 中, 添加辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 以使其在溶液中得到

预定的浓度。这时，聚合槽（R1）的压力被设定成使得乙烯的气化率是10 摩尔%以下。但是将条件设定成使得：从第一水溶解槽（VI）到聚合槽（R1）的压力是几乎相同的值。

在急速中止槽（SS）中，添加预定量的抗老化剂和反应终止剂（乙醇）的混合溶液，使聚合停止。由此得到的聚合物溶液用真空干燥机干燥，以得到聚合物。聚合条件和结果汇集在表12和表13中。

在聚合槽中的乙烯的气化率是48 摩尔%的比较例2中，作为分子量调节剂的乙烯的添加量是恒定的，由聚合得到的聚合物的分子量（门尼粘度）是稳定的。在实施例49和50中，将压力设定成使得乙烯气化率为0，结果可实现随着时间的经过而稳定地控制分子量。另外，在实施例49中经过5小时后，将乙烯添加量从1.25 升/小时变更成1.00 升/小时，可稳定且快速地改变聚合物的分子量。

在实施例51和52的乙烯气化率为24 摩尔%和29 摩尔%的条件下，分子量随着时间的经过是稳定的，但在乙烯气化率为44 摩尔%的条件下（比较例3）和48 摩尔%的条件下（比较例4）是不稳定的。

在比较例2中得到的聚合物的分子量随时间的变化示于图6中。而在实施例49中得到的聚合物的分子量随时间的变化示于图7中。

表 12

实施例	比较例 2	实施例 49	实施例 50
FB 组成（重量%）			
1, 3-丁二烯浓度	36	36	36
丁烯	33	33	33
环己烷	31	31	31
FB 中催化剂浓度			
二乙基氯化铵浓度（毫摩尔/升）	2.89	2.89	2.89
水浓度（毫摩尔/升）	2.07	2.07	2.07
辛酸钴浓度（微摩尔/升）	8.8	8.8	8.8
乙烯添加量（升/小时）	1.25	1.25	1
反应条件			
乙烯吸收塔（T1）温度（℃）	35	35	35
熟化槽（V3）温度（℃）	35	35	35
聚合槽（R1）温度（℃）	77	78	78
聚合槽（R1）压力（MPa）	0.9	1.05	1.05
反应槽中的 FB 流量（升/小时）	10	10	10
乙烯气化率（摩尔%）	48	0	0
乙烯为 10 摩尔%的气化压力（MPa）	0.92	0.92	0.9
结果			
分子量控制稳定性	差	好	好

表 13

实施例	实施例 51	比较例 3	实施例 52	比较例 4
FB 组成 (重量%)				
1, 3-丁二烯浓度	36	36	36	36
丁烯	33	33	33	33
环己烷	31	31	31	31
FB 中催化剂浓度				
二乙基氯化铵浓度 (毫摩尔/升)	2.89	2.89	2.89	2.89
水浓度 (毫摩尔/升)	2.07	2.07	2.07	2.07
辛酸钴浓度 (微摩尔/升)	8.8	8.8	8.8	8.8
乙烯添加量 (升/小时)	1	1.25	1.25	1.25
反应条件				
乙烯吸收塔 (T1) 温度 (°C)	35	35	35	35
熟化槽 (V3) 温度 (°C)	35	35	35	35
聚合槽 (R1) 温度 (°C)	69	69	69	69
聚合槽 (R1) 压力 (MPa)	0.78	0.77	0.95	0.9
反应槽中的 FB 流量 (升/小时)	10	10	10	10
乙烯气化率 (摩尔%)	24	44	29	48
乙烯为 10 摩尔%的气化压力 (MPa)	0.83	0.87	1.03	1.03
结果				
分子量控制稳定性	好	差	好	差

实施例 53~54 和比较例 5~6

采用图 8 中所示的装置进行连续聚合评价。将表 14 和 15 中所示组成的原料掺混物 (FB) 以 10 升/小时的速度连续地送至第一水溶解槽 (V1) 并依次送至接下来的容器。在第一水溶解槽 (V1) 连续地添加水以使得在 FB 中的浓度为表 14 和表 15 的值。在乙烯溶解槽 (V2) 中添加预定量的乙烯。在熟化槽 (V3) 中添加二乙基氯化铵 (DEAC) 以达到表中所示的浓度。在第二熟化槽 (V4) 中添加降冰片二烯 (NBD) 以达到表中浓度。

在聚合槽 (R1) 中, 添加辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 以使其在溶液中达到预定的浓度。这时, 聚合槽 (R1) 的压力被设定成使得乙烯的气化率是 0。但是将条件设定成使得: 从第一水溶解槽 (V1) 到聚合槽 (R1) 的压力是几乎相同的值。

在急速中止槽 (SS) 中, 添加预定量的抗老化剂和反应终止剂 (乙醇) 的混合溶液, 使聚合停止。由此得到的聚合物溶液用真空干燥机干燥, 以得到聚合物。聚合条件和结果汇集在表 14 和表 15 中。

通过组合乙烯和降冰片二烯的两种链转移剂, 对聚合的聚合物的分子量进行控制。因为乙烯沸点低、易于气化, 由于乙烯的添加方法、添加量引起分子量控制变得不稳定 (比较例 5)。因为在比较例 5 的条件下计算乙烯气化率为 57 摩尔%, 所以实施例 53 中将条件设定成使得乙烯气化率是 0, 结果实现了稳定的分子量控制。在实施例 54 中, 变更降冰片二烯的添加量, 结果导致稳定得到的聚合物的分子量发生变化。

通过并用降冰片二烯, 减少了乙烯使用量, 降低了混合溶液的蒸气压, 由此可减少在装置中的压力 (乙烯完全凝结压力) (与比较例 6 比较)。另外, 由于使用在聚合槽附近容易添加的降冰片二烯, 可实现快速地控制分子量。

表 14

实施例	比较例 5	实施例 53
FB 组成 (重量%)		
1, 3-丁二烯浓度	31	31
丁烯	24	24
环己烷	45	45
FB 中催化剂浓度		
二乙基氯化铵浓度 (毫摩尔/升)	3.6	3.6
水浓度 (毫摩尔/升)	2	2
辛酸钴浓度 (微摩尔/升)	10.1	10.1
乙烯添加量 (升/分钟)	0.55	0.55
水溶解槽 (V1) 温度 (°C)	35	35
熟化槽 (V3) 温度 (°C)	35	35
聚合槽 (R1) 温度 (°C)	75	75
聚合槽 (R1) 压力 (MPa)	0.67	1
反应槽中的 FB 流量 (升/小时)	10	10
乙烯气化率 (摩尔%)	57	0
乙烯完全凝结压力 (MPa)	0.76	0.76
NBD 添加量 (毫升/小时)	18	18
丁二烯转化率 (重量%)	46.7	45.8
门尼粘度	26~37	23

表 15

实施例	实施例 54	比较例 6
FB 组成 (重量%)		
1, 3-丁二烯浓度	31	31
丁烯	24	24
环己烷	45	45
FB 中催化剂浓度		
二乙基氯化铵浓度 (毫摩尔/升)	3.6	3.6
水浓度 (毫摩尔/升)	2	2
辛酸钴浓度 (微摩尔/升)	10.1	10.1
乙烯添加量 (升/分钟)	0.55	1
水溶解槽 (V1) 温度 (°C)	35	35
熟化槽 (V3) 温度 (°C)	35	35
聚合槽 (R1) 温度 (°C)	75	75
聚合槽 (R1) 压力 (MPa)	1	1
反应槽中的 FB 流量 (升/小时)	10	10
乙烯气化率 (摩尔%)	0	0
乙烯完全凝结压力 (MPa)	0.76	0.85
NBD 添加量 (毫升/小时)	24	0
丁二烯转化率 (重量%)	45.6	45.3
门尼粘度	15.4	19.7

实施例 55

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换, 加入包含 210 毫

升环己烷、265 毫升 2-丁烯和 230 毫升 1, 3-丁二烯的溶液, 并添加水使得水浓度达到 52 毫克/升后, 进一步添加二硫化碳使其达到 24 毫克/升, 添加 1, 5-环辛二烯使其达到 12.8 毫摩尔/升, 以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。5 分钟后, 添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 2.3 毫升, 再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58°C 后, 添加辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 的环己烷溶液 (1 毫摩尔/升) 6.3 毫升并开始聚合。在 70°C 聚合 20 分钟。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 添加三乙基胺 (TEA) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 3.6 毫升, 继续添加辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 的甲苯溶液 (0.05 摩尔/升) 0.7 毫升, 再在 60°C 下聚合 20 分钟。添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升, 终止聚合。将高压釜内部释放压力后, 将聚合所得的溶液投入至乙醇中, 回收聚丁二烯。接着, 将回收的聚丁二烯在 50°C 下进行 6 小时真空干燥。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 56

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换, 加入包含 210 毫升环己烷、265 毫升 2-丁烯和 230 毫升 1, 3-丁二烯的溶液, 并添加水使得水浓度达到 52 毫克/升后, 进一步添加二硫化碳使其达到 24 毫克/升, 添加 1, 5-环辛二烯使其达到 9.2 毫摩尔/升, 以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。在溶液温度达到 25°C 后, 压入乙烯 0.5 kg/cm², 5 分钟后, 添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 2.3 毫升, 再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58°C 后, 添加辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 的环己烷溶液 (1 毫摩尔/升) 6.3 毫升并开始聚合。在 70°C 聚合 20 分钟。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 55 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进

行聚合。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 57

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

除了添加 1, 5-环辛二烯使其达到 3.7 毫摩尔/升, 压入乙烯 1.25kg/cm² 之外, 其它与实施例 56 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 55 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 58

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

除了不添加 1, 5-环辛二烯, 压入乙烯 1.75kg/cm² 之外, 其它与实施例 56 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 55 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 59

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

与实施例 55 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 添加三乙基胺 (TEA) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 3.6 毫升, 添加 20 毫克水后, 继续添加辛酸钴 (Co(Oct)₂) 的甲苯溶液 (0.05 摩尔/升) 0.7 毫升, 再在 60℃ 下聚合 20 分钟。添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升, 终止聚合。将高压釜内部释放压力后, 将聚合所得的溶液投入至乙醇中, 回收聚丁二烯。接着, 将回收的聚丁二烯在 50℃ 下进行 6 小时真空干燥。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 60

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造
与实施例 56 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 59 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 61

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造
与实施例 57 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 59 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 62

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造
与实施例 58 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 59 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 63

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造
与实施例 55 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 添加三乙基胺 (TEA) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 3.6 毫升,

添加 110 毫升 1, 3-丁二烯后, 继续添加辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 的甲苯溶液 (0.05 摩尔/升) 0.7 毫升, 再在 60°C 下聚合 20 分钟。添加含有抗老化的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升, 终止聚合。将高压釜内部释放压力后, 将聚合所得的溶液投入至乙醇中, 回收聚丁二烯。接着, 将回收的聚丁二烯在 50°C 下进行 6 小时真空干燥。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 64

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造
与实施例 56 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 63 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 65

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造
与实施例 57 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 63 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 66

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造
与实施例 58 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 63 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 16 和表 17 中。

实施例 67

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换, 加入包含 90 毫升环己烷、370 毫升 2-丁烯和 240 毫升 1, 3-丁二烯的溶液, 添加水使得水浓度达到 67 毫克/升后, 进一步添加二硫化碳使其达到 25 毫克/升, 添加 1, 5-环辛二烯使其达到 10 毫摩尔/升, 以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。5 分钟后, 添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 1.6 毫升, 添加三乙基胺 (TEA) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 0.8 毫升后, 再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58℃后, 添加辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 的环己烷溶液 (5 毫摩尔/升) 1.8 毫升并开始聚合。在 70℃聚合 15 分钟。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 添加三乙基胺 (TEA) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 3.0 毫升, 继续添加 31 毫克水、140 毫升 1, 3-丁二烯、辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 的甲苯溶液 (0.05 摩尔/升) 0.7 毫升, 再在 65℃下聚合 15 分钟。添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升, 终止聚合。将高压釜内部释放压力后, 将聚合所得的溶液投入至乙醇中, 回收聚丁二烯。接着, 将回收的聚丁二烯在 50℃下进行 6 小时真空干燥。聚合条件和结果示于表 18 和表 19 中。

实施例 68

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换, 加入包含 90 毫升环己烷、370 毫升 2-丁烯和 240 毫升 1, 3-丁二烯的溶液, 添加水使得水浓度达到 67 毫克/升后, 进一步添加二硫化碳使其达到 25 毫克/升, 添加 1, 5-环辛二烯使其达到 5 毫摩尔/升, 以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。溶液的温度达到 25℃后, 压入乙烯 0.75 kg/cm², 5 分钟后, 添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 1.6 毫升, 添加

三乙基胺 (TEA) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 0.8 毫升后, 再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58°C 后, 添加辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 的环己烷溶液 (5 毫摩尔/升) 1.8 毫升并开始聚合。在 70°C 聚合 15 分钟。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 67 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 18 和表 19 中。

实施例 69

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

除了不添加 1, 5-环辛二烯, 压入乙烯 1.5kg/cm² 之外, 其它与实施例 67 同样地进行聚合。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 按照与实施例 67 的制造间规-1, 2 聚合物的步骤同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 18 和表 19 中。

实施例 70

在间规-1, 2 聚合物的制造中, 除了将辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 的甲苯溶液 (0.05 摩尔/升) 添加量增加至 1.1 毫升之外, 其它与实施例 68 同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 18 和表 19 中。

实施例 71

除了将二硫化碳浓度增加至 30 毫克/升、将辛酸钴的甲苯溶液 (0.05 摩尔/升) 添加量为 1.1 毫升和将在制造间规-1, 2 聚合物时的聚合温度降低至 60°C 之外, 其它与实施例 68 同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 18 和表 19 中。

实施例 72

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换，加入包含 210 毫升环己烷、265 毫升 2-丁烯和 230 毫升 1, 3-丁二烯的溶液，添加水使得水浓度达到 52 毫克/升后，进一步添加二硫化碳使其达到 25 毫克/升，添加 2, 5-降冰片二烯 (NBD) 使其达到 0.6 毫摩尔/升，以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。在溶液的温度达到 25℃后，压入乙烯 0.75kg/cm²，5 分钟后，添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 2.3 毫升，再搅拌 5 分钟。在溶液的温度达到 58℃后，添加辛酸钴 (Co(Oct)₂) 的环己烷溶液 (1 毫摩尔/升) 6.3 毫升并开始聚合。在 70℃聚合 20 分钟。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后，添加三乙基胺 (TEA) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 3.6 毫升，110 毫升 1, 3-丁二烯后、继续添加辛酸钴 (Co(Oct)₂) 的甲苯溶液 (0.05 摩尔/升) 0.7 毫升，再在 60℃下聚合 20 分钟。添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升，终止聚合。将高压釜内部释放压力后，将聚合所得的溶液投入至乙醇中，回收聚丁二烯。接着，将回收的聚丁二烯在 50℃下进行 6 小时真空干燥。聚合条件和结果示于表 20 和表 21 中。

实施例 73

(1) 顺式-1, 4 聚合物的制造

对容量为 1.5 升的高压釜的内部进行氮气置换，加入包含 190 毫升环己烷、240 毫升 2-丁烯和 320 毫升 1, 3-丁二烯的溶液，添加水使得水浓度达到 38 毫克/升后，进一步添加二硫化碳使其达到 25 毫克/升，添加 1, 2-丙二烯 (丙二烯) 使其达到 3 毫摩尔/升，以每分钟 700 转的转速搅拌 30 分钟。在溶液的温度达到 25℃后，压入乙烯 1.0kg/cm²，5 分钟后，添加二乙基氯化铝 (DEAC) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 2.4 毫升，再搅拌 5 分钟。添加辛酸钴 (Co(Oct)₂) 的环己烷溶液 (1 毫摩尔/升) 5.3 毫升并开始聚合。在 60℃聚合 30 分钟。

(2) 间规-1, 2 聚合物的制造

随后, 添加三乙基胺 (TEA) 的环己烷溶液 (1 摩尔/升) 3.8 毫升, 继续添加 34 毫克水、50 毫升 1, 3-丁二烯后、辛酸钴 ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 的甲苯溶液 (0.05 摩尔/升) 0.75 毫升, 再在 60°C 下聚合 15 分钟。添加含有抗老化剂的乙醇/庚烷 (1/1) 溶液 5 毫升, 终止聚合。将高压釜内部释放压力后, 将聚合所得的溶液投入至乙醇中, 回收聚丁二烯。接着, 将回收的聚丁二烯在 50°C 下进行 6 小时真空干燥。聚合条件和结果示于表 20 和表 21 中。

实施例 74

除了压入乙烯 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$ 之外, 其它与实施例 73 同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 20 和表 21 中。

实施例 75

除了添加 1, 2-丁二烯使其达到 4 毫摩尔/升而代替 1, 2-丙二烯 (丙二烯) 之外, 其它与实施例 73 同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 20 和表 21 中。

实施例 76

除了压入乙烯 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$ 之外, 其它与实施例 75 同样地进行聚合。聚合条件和结果示于表 20 和表 21 中。

表 16

实施例	1, 4 聚合条件		1, 2 聚合条件		产量 g/L
	乙烯 kg/cm ²	1,5-环辛二烯 mM	补加丁二烯 ml	水 mg	
55	0	12.8	0	0	122
56	0.5	9.2	0	0	124
57	1.25	3.7	0	0	120
58	1.75	0	0	0	122
59	0	12.8	0	20	122
60	0.5	9.2	0	20	124
61	1.25	3.7	0	20	123
62	1.75	0	0	20	126
63	0	12.8	110	0	122
64	0.5	9.2	110	0	119
65	1.25	3.7	110	0	121
66	1.75	0	110	0	122

1, 4 聚合条件: 单体溶液: 1, 3-丁二烯 230ml、环己烷 210ml、2-丁烯 265ml、CS₂ 24mg/L、
[DEAC]=3.3mmol/L、[H₂O]=2.9mmol/L、辛酸钴 0.009mmol/L、聚合温度 70℃、聚合时
间 20 分钟

1, 2 聚合条件: TEA 5mmol/L、辛酸钴 0.05mmol/L、聚合温度 60℃、聚合时间 20 分钟

表 17

实施例	聚合物物性				
	H.I. %	η _{sp} /C	熔点 ℃	熔融热量 J/g	ML
55	2.3	1.40	198.9	1.1	36
56	2.6	1.40	199.0	1.4	38
57	2.7	1.38	198.9	1.7	39
58	2.7	1.37	198.8	1.8	37
59	5.9	1.51	198.7	4.1	42
60	5.7	1.49	198.5	4.0	39
61	6.1	1.47	198.3	4.4	43
62	6.0	1.44	198.4	4.3	41
63	4.3	1.48	199.1	3.5	38
64	4.6	1.45	198.8	3.7	36
65	4.8	1.44	199.7	4.0	37
66	4.7	1.43	199.0	3.9	35

表 18

实施例	1, 4 聚合条件		1, 2 聚合条件			产量 g/L
	乙烯 kg/cm ²	1,5-环辛二烯 mM	CS2 mg/L	Co(Oct) ₂ mmol	聚合温度 ℃	
67	0	10	25	0.035	65	148
68	0.75	5	25	0.035	65	147
69	1.5	0	25	0.035	65	147
70	0.75	5	25	0.053	65	154
71	0.75	5	30	0.053	60	133

1, 4 聚合条件：单体溶液：1, 3-丁二烯 240ml、环己烷 90ml、2-丁烯 370ml、DEAC 2.3mmol/L、水 3.7mmol/L、辛酸钴 0.013mmol/L、聚合温度 70℃、聚合时间 15 分钟
1, 2 聚合条件：TEA 4.2mmol/L、补加水 31mg、补加丁二烯 140ml、聚合时间 15 分钟

表 19

实施例	聚合物物性					
	H.I. %	ηsp/C	熔点 ℃	熔融热量 J/g	ML	凝胶含量 %
67	10.3	1.66	200.0	8.1	50	0.008
68	10.5	1.62	199.8	8.3	48	0.008
69	10.6	1.59	199.7	8.5	47	0.008
70	14.2	1.51	200.7	11.3	59	0.010
71	16.7	1.72	201.2	13.8	73	0.005

表 20

实施例	1, 4 聚合条件			1, 2 聚合条件			产量 g/L
	乙烯 kg/cm ²	分子量调 节剂	分子量调 节剂添加 量(mM)	CS2 mg/L	Co(Oct) ₂ mmol	聚合温度 ℃	
72*	0.75	2,5-NBD	0.6	25	0.035	60	1058
73**	1	丙二烯	3	25	0.038	60	133
74**	0.8	丙二烯	3	25	0.038	60	140
75**	1	1,2-BD	4	25	0.038	60	135
76**	0.8	1,2-BD	4	25	0.038	60	141

*1, 4 聚合条件：单体溶液：1, 3-丁二烯 230ml、环己烷 210ml、2-丁烯 265ml、[DEAC]=3.3mmol/L、[H₂O]=2.9mmol/L、辛酸钴 0.009mmol/L、聚合温度 70℃、聚合时间 20 分钟

1, 2 聚合条件: TEA 5mmol/L、追加 1, 3-丁二烯 110ml、聚合温度 60℃、聚合时间 20 分钟

**1, 4 聚合条件: 单体溶液: 1, 3-丁二烯 320ml、环己烷 190ml、2-丁烯 240ml、DEAC 3.2mmol/L、水 2.1mmol/L、辛酸钴 0.007mmol/L、聚合温度 60℃、聚合时间 30 分钟

1, 2 聚合条件: TEA 5mmol/L、补加水 34mg、补加 1, 3-丁二烯 50ml、聚合时间 15 分钟

表 21

实施例	聚合物物性					
	H.I. %	η_{sp}/C	熔点 ℃	熔融热量 J/g	ML	凝胶含量 %
72	5.4	1.47	199.0	4.1	40	0.006
73	10.8	1.63	200.2	9.1	58	0.011
74	9.3	1.58	199.5	7.7	63	0.010
75	10.1	1.61	199.8	8.4	55	0.009
76	8.9	1.56	199.3	7.3	61	0.011

根据本发明，可稳定地制造具有所需分子量的共轭二烯的聚合物，其不使用从对健康的影响和环境污染的观点来看不宜使用的芳香族溶剂，且将在回收利用需要大量能量的高沸点化合物的用量抑制在最小限度。

而且，根据本发明，在非芳香族烃溶剂中通过聚合 1, 3-丁二烯，可制造含有凝胶含量少的顺式-1, 4 聚合物和间规-1, 2 聚合物的补强用聚丁二烯橡胶。

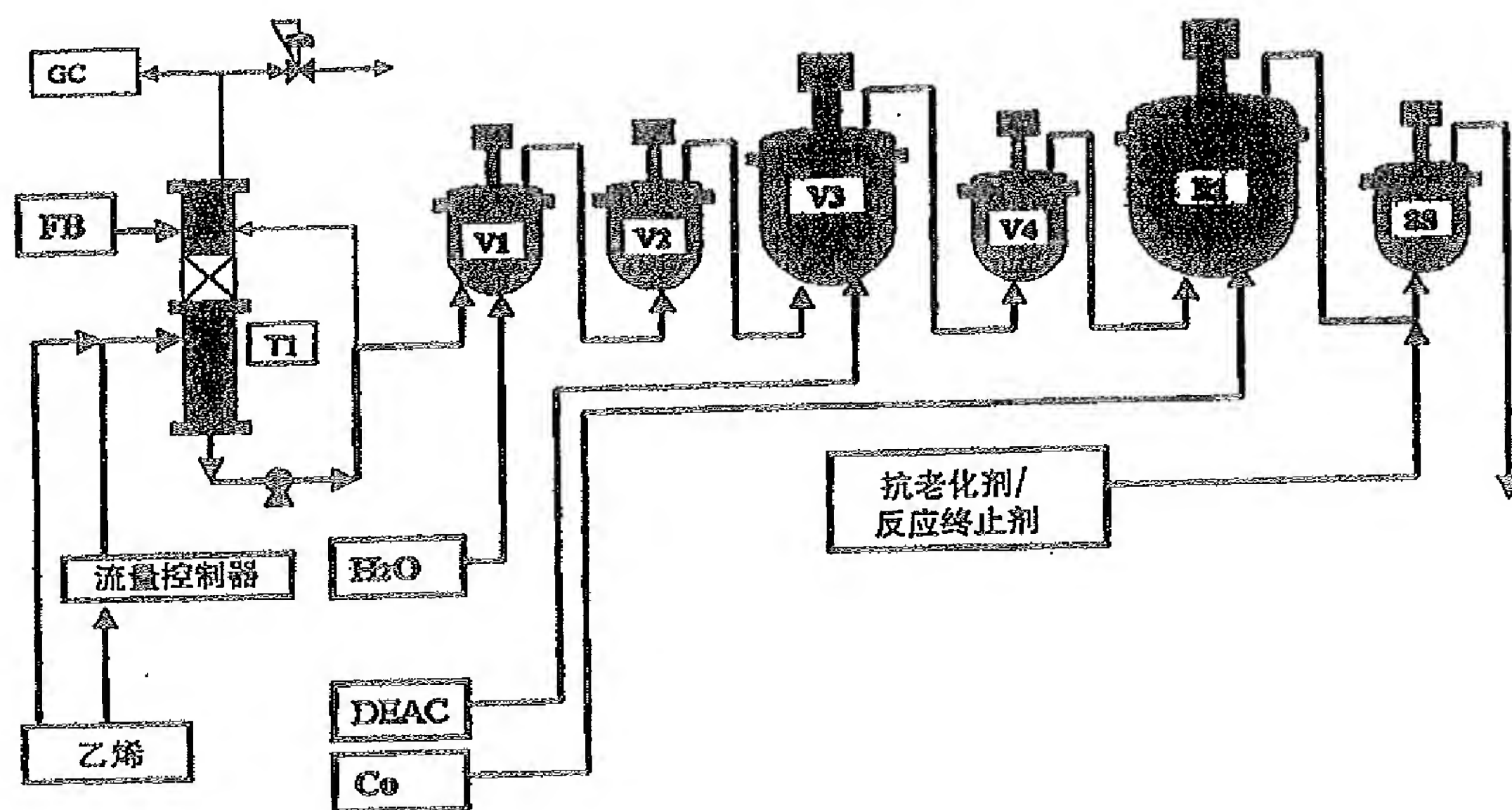


图1

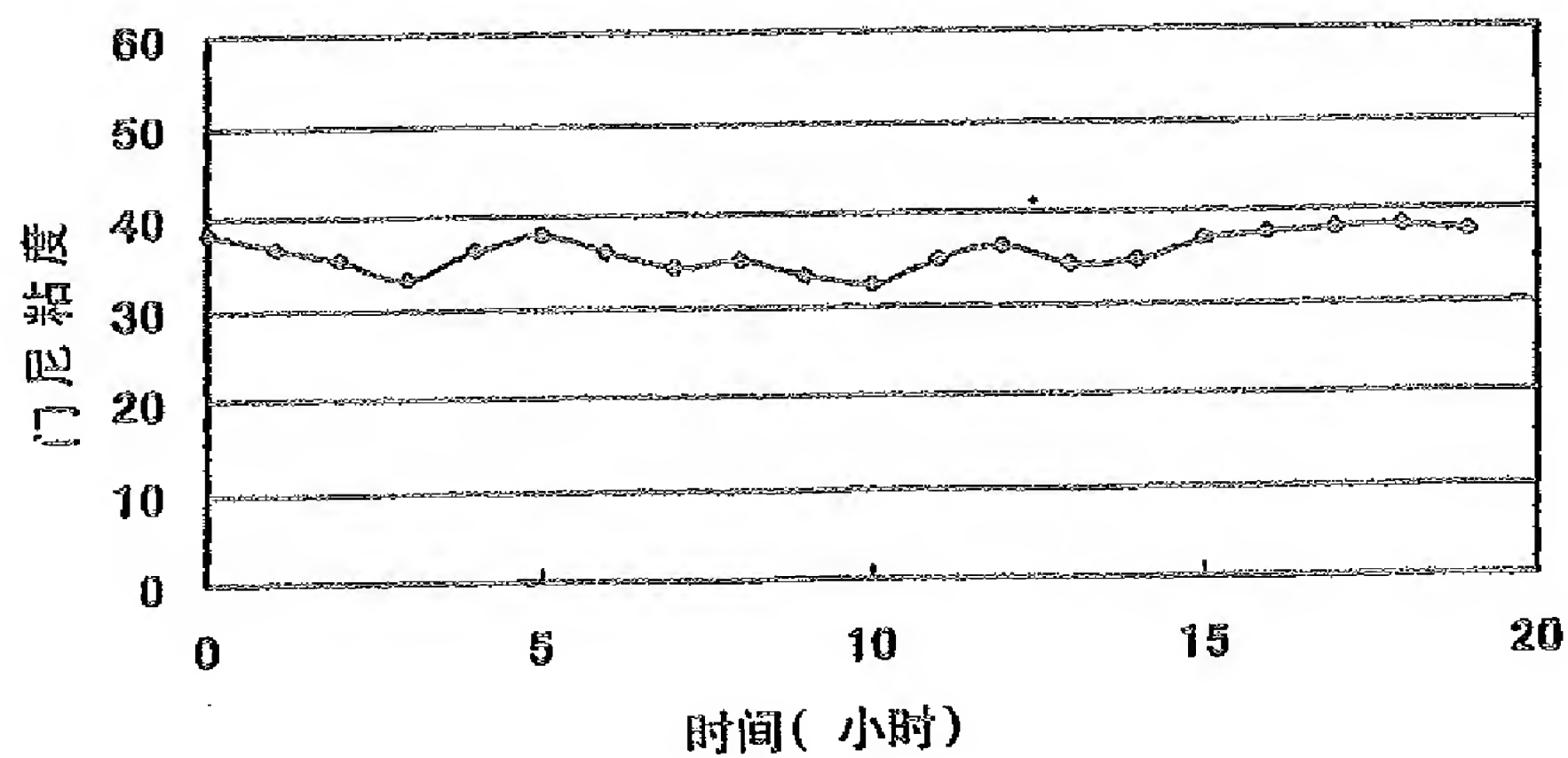


图2

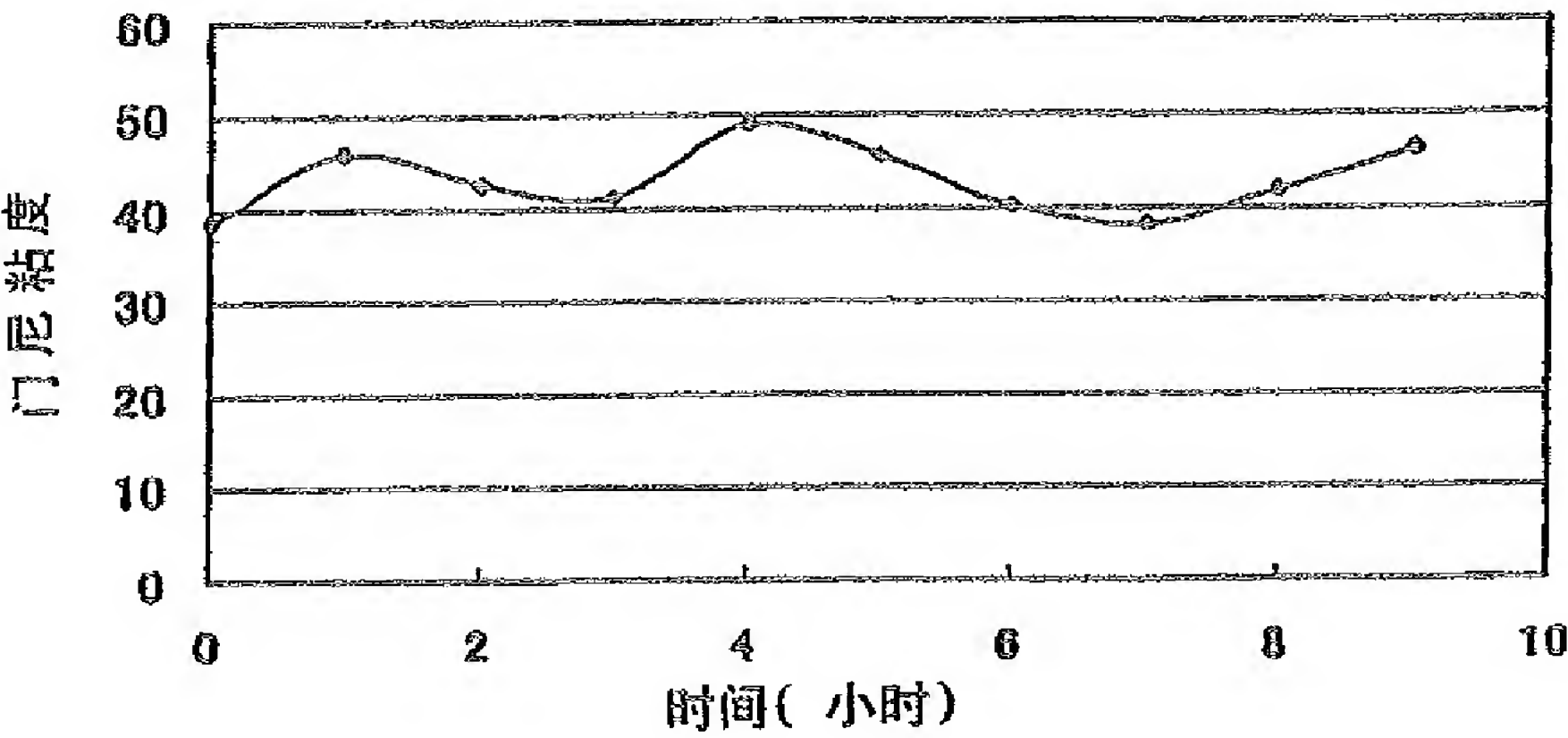


图3

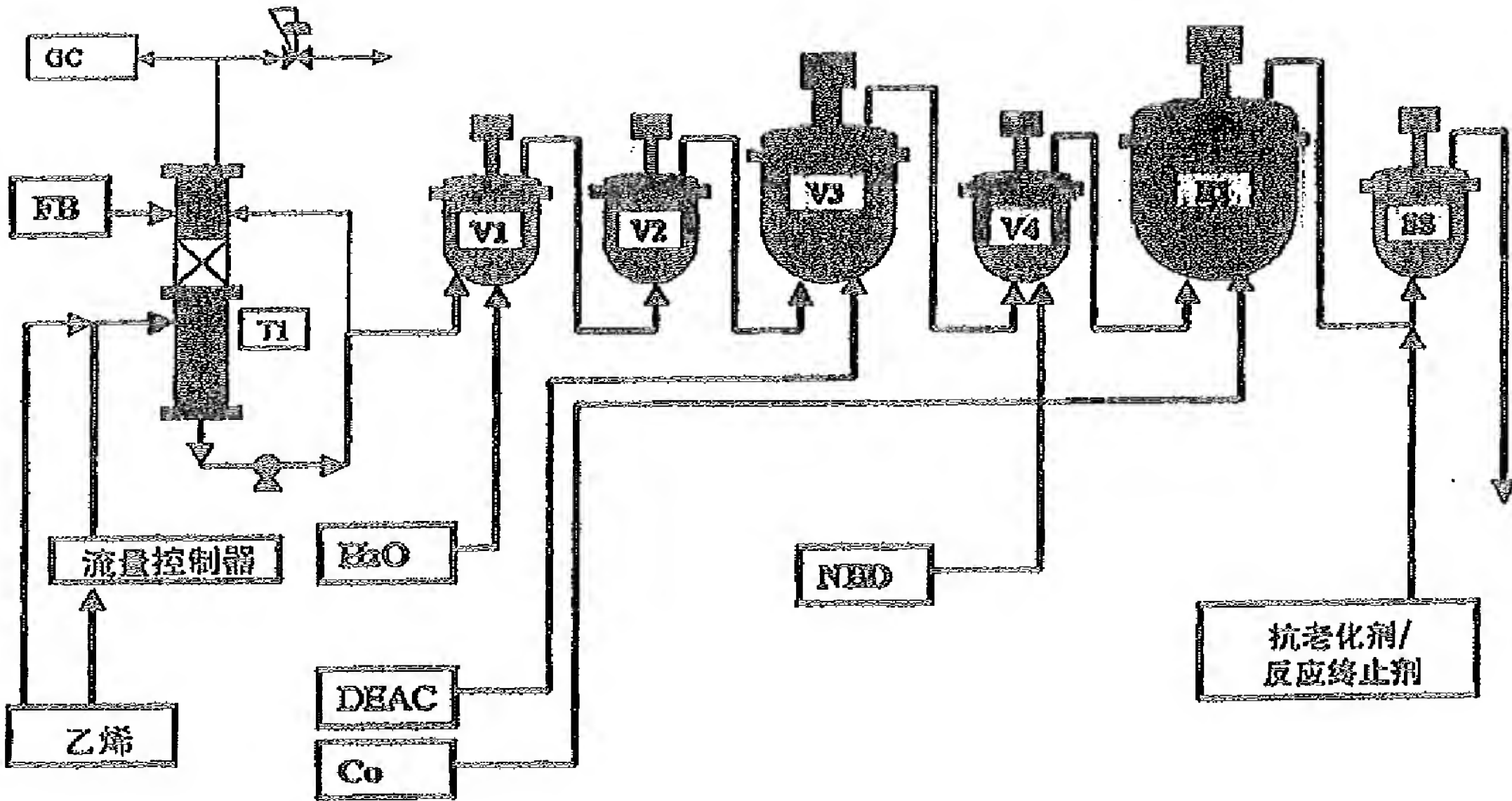


图4

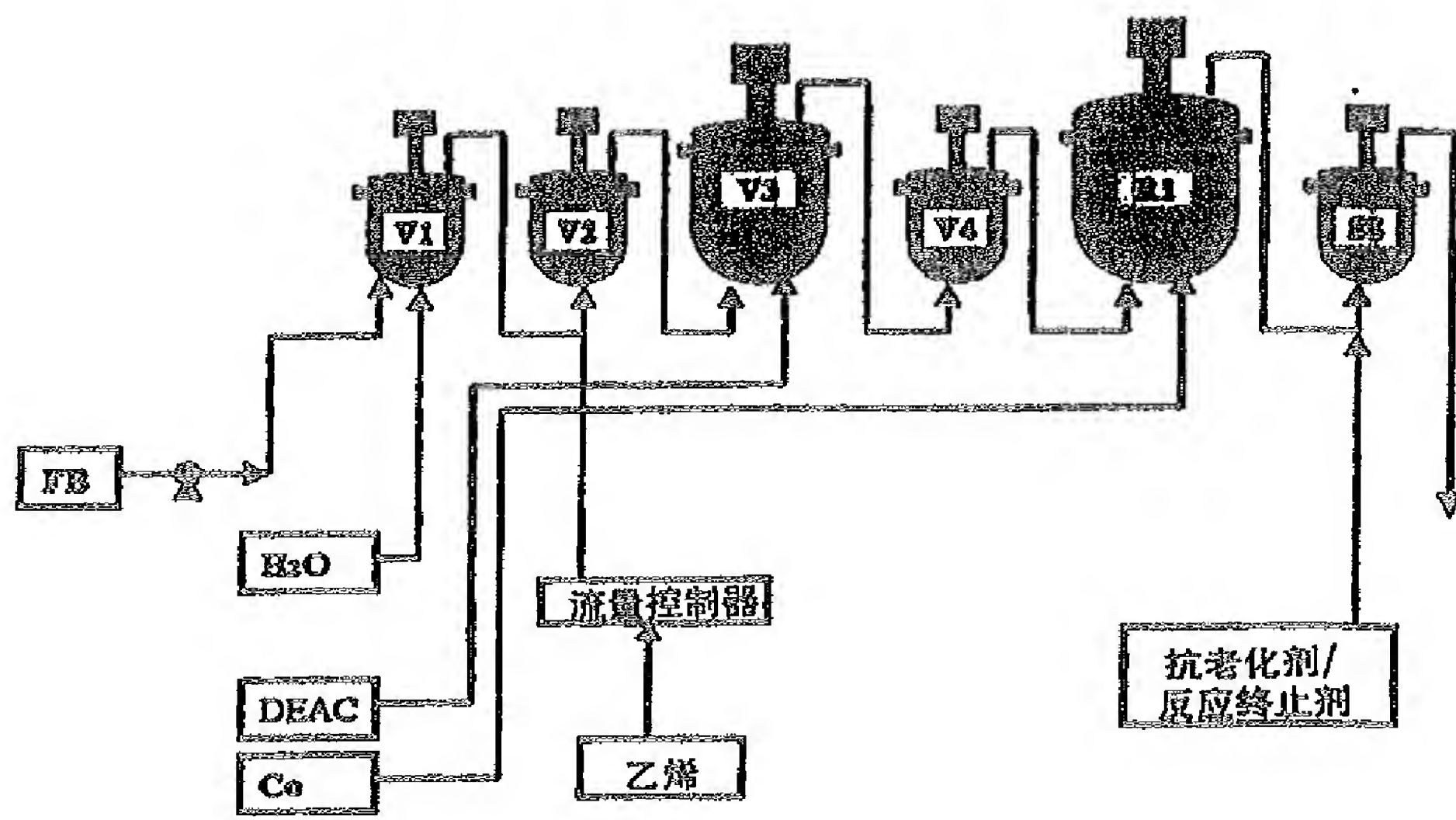


图5

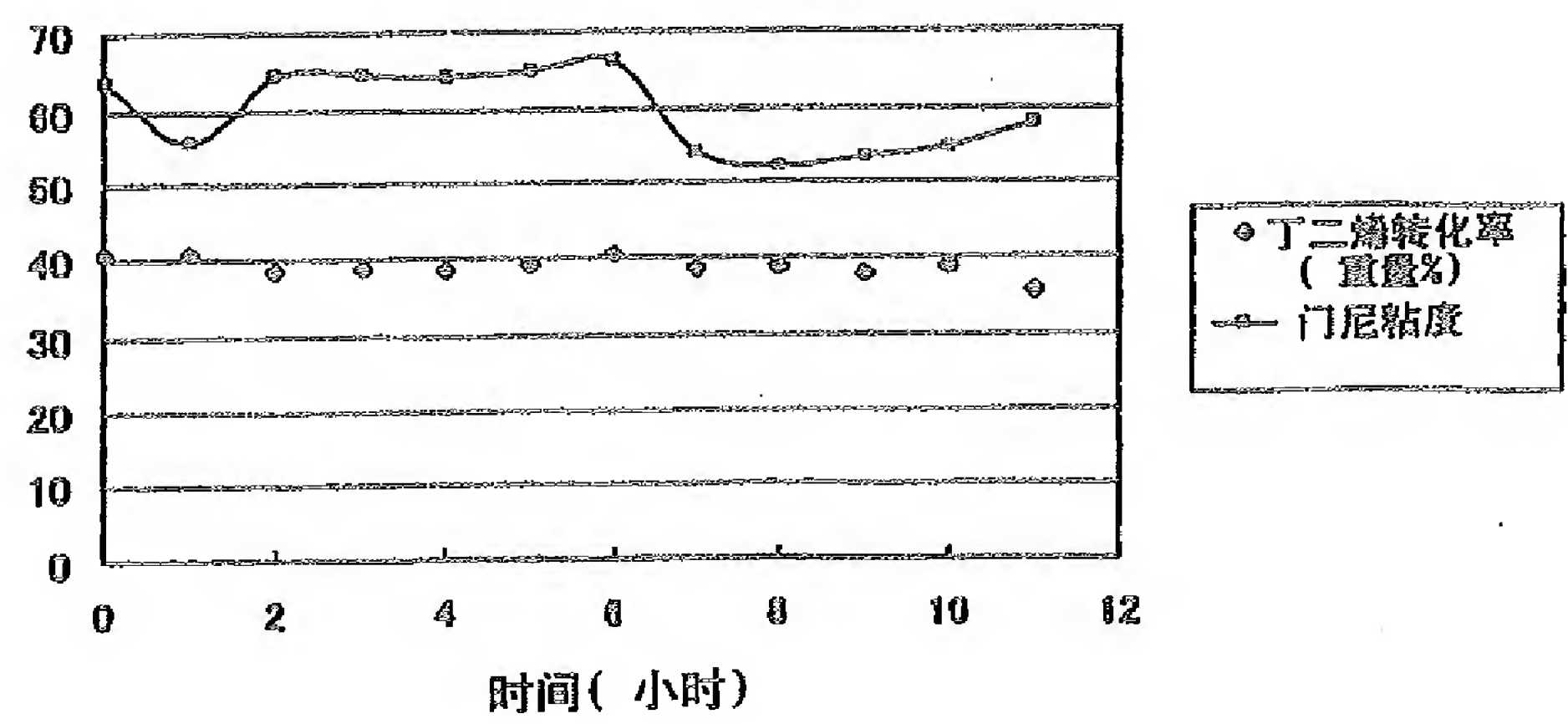


图6

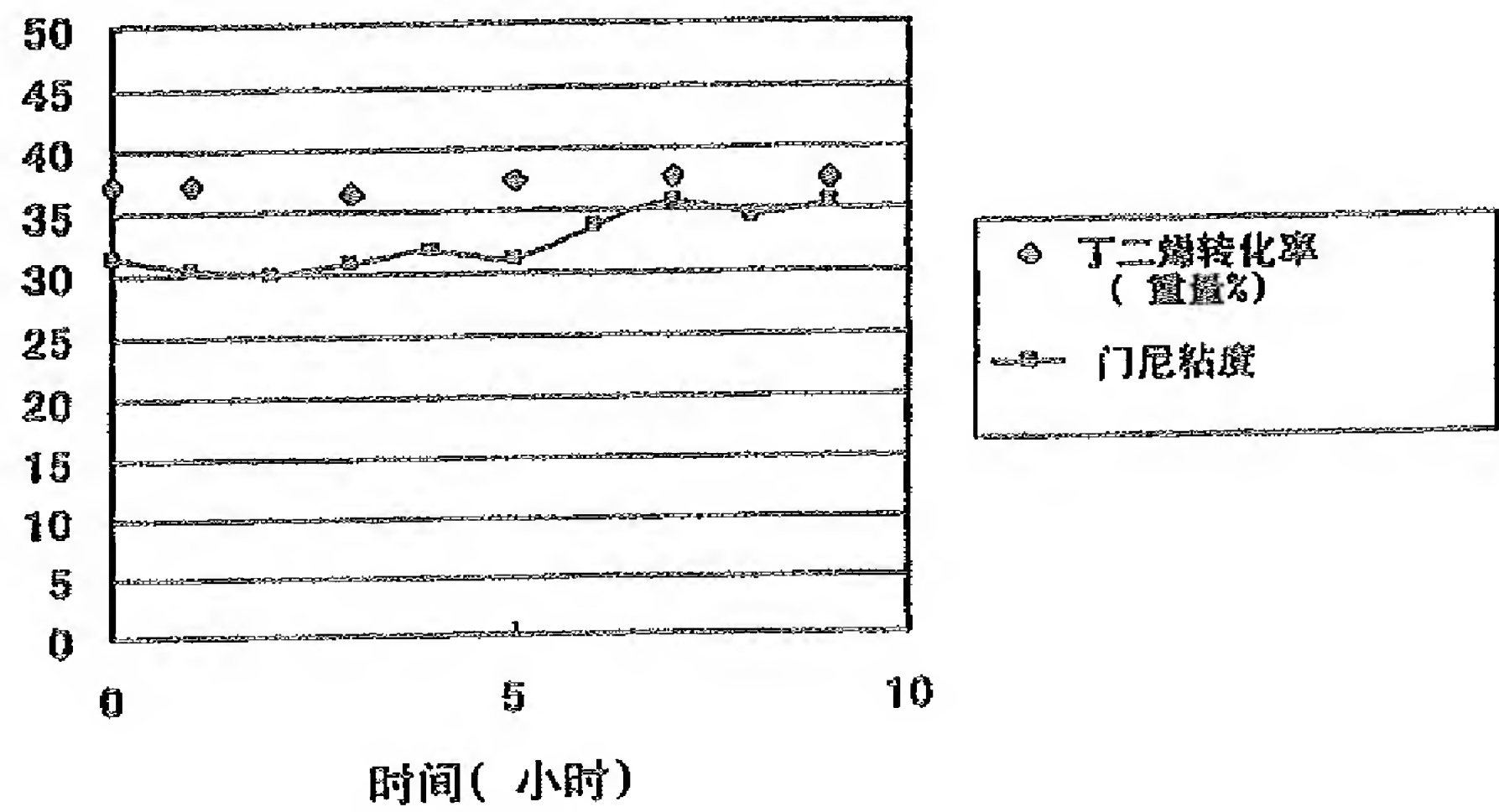


图7

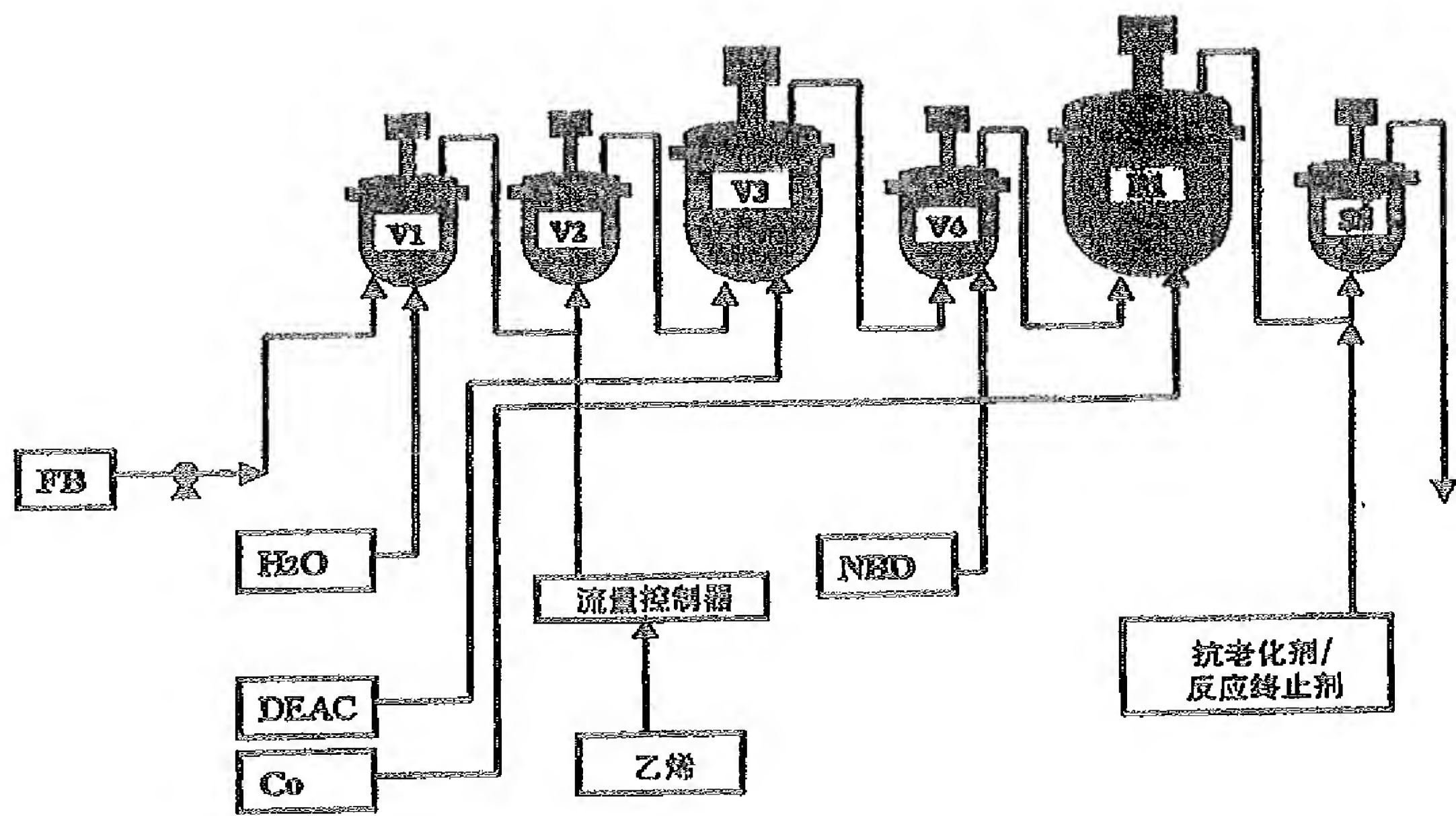


图8